ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

171. BAND, 1/2. HEFT

MIT 31 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (A)

Ausgegeben im November 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Gerhard Schmidt, Eine neue dynamische Methode zur Untersuchung der Grenzflächen pulverförmiger Substanzen. (Eingegangen am 20. 10. 34.)

J. Velíšek und *A. Vašíček*, Ist das nach der elektromotorischen Methode an keramischen Diaphragmen gemessene elektrokinetische Potential von der Stromstärke abhängig? (Eingegangen am 20. 10. 34.)

Ludwig Imre, Innere Gleichgewichte und Oberflächengleichgewichte in heterogenen Systemen. III. Über die Bedeutung der molekularen Struktur salzartiger Verbindungen für die Aufladungsadsorption an ihrer Oberfläche. Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 10. 34.)

Über eine Spannungsreihe der Säuren und Basen.

(Aciditätspotentiale als quantitatives Mass der Acidität und Basizität).

Von

Egon Wiberg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 9. 34.)

A. Ableitung einer Spannungsreihe der Säuren und Basen.

I. Vergleich von Säure—Base-Systemen mit Redoxsystemen.

Nach Brönsted definieren wir als Säuren (S) Stoffe, die imstande sind, Protonen ($\oplus$) abzugeben, als Basen (B) Stoffe, die imstande sind, Protonen aufzunehmen. Da jede Protonenwanderung reversibel ist, entstehen bei der Protonenabgabe aus Säuren Basen und bei der Protonenaufnahme aus Basen Säuren. In dieser Weise definierte Säure—Base-Paare heissen korrespondierende Säure—Base-Paare:

$$S \rightleftarrows B + \oplus \quad (1)$$

z. B.

$$HCl \rightleftarrows Cl^- + \oplus$$

oder

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + \oplus.$$

Das durch Gleichung (1) wiedergegebene Gleichgewicht liegt vollkommen auf der linken Seite, d. h. die zugehörige Gleichgewichtskonstante $\frac{[B]\,[\oplus]}{[S]} = K_S$ hat einen sehr kleinen Wert[1]). Das Bestreben einer Säure zur Abgabe freier Protonen ist also ausserordentlich gering. Das Gleichgewicht (1) kann aber weitgehend nach rechts verschoben werden, wenn eine zweite Base hinzugefügt wird, die grössere

[1]) Für die Säure H_3O^+ errechnet sich z. B. näherungsweise ein Wert $\frac{[H_2O]\,[\oplus]}{[H_3O^+]} = 10^{-130}$ (Kolthoff, I. M., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49** (1930) 401).

Protoaffinität besitzt und daher die Protonen aus dem Gleichgewicht entfernt:

$$\begin{array}{llcl} S_I \rightleftarrows B_I + \oplus & (2a) & & HCl \rightleftarrows Cl^- + \oplus \\ \oplus + B_{II} \rightleftarrows S_{II} & (2b) & \text{z. B.} & \oplus + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ \\ \hline S_I + B_{II} \rightleftarrows B_I + S_{II} & (2) & & HCl + NH_3 \rightleftarrows Cl^- + NH_4^+. \end{array}$$

Die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[S_I]\,[B_{II}]}{[B_I]\,[S_{II}]} \tag{3}$$

der sich so ergebenden Gesamtreaktion (2), die man Säure—Base-Reaktion oder protolytische Reaktion nennt, hängt dabei mit den Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen (2a) und (2b)

$$K_I = \frac{[B_I]\,[\oplus]}{[S_I]} \quad (4a) \qquad K_{II} = \frac{[B_{II}]\,[\oplus]}{[S_{II}]} \quad (4b)$$

durch die Beziehung

$$K = \frac{K_{II}}{K_I} \tag{5}$$

zusammen, da ja im Gleichgewichtszustand der protolytischen Reaktion die den Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen entsprechenden Protonenkonzentrationen einander gleich sein müssen.

Die Gleichgewichtslage einer protolytischen Reaktion (2) wird also durch beide daran beteiligte Säure—Base-Paare bedingt. Dementsprechend ist die Tendenz einer Säure S_I zur Protonenabgabe, die Acidität von S_I, keine Konstante, sondern — bei gegebener Temperatur und gegebenen Ausgangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer S_I, S_{II}, B_I und B_{II} — in ganz bestimmter Weise von der Natur des Protoacceptors B_{II} abhängig. Analog ändert sich das Bestreben einer Base B_{II} zur Protonenaufnahme, die Basizität von B_{II}, mit Variieren des Protodonors S_I.

Wünschenswert wäre nun ein allgemein anwendbares, anschauliches, quantitatives Mass für dieses Bestreben zur Protonenabgabe und -aufnahme. Die bisher als solches Mass der Acidität und Basizität meist verwandten Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen sind an sich hierfür noch nicht geeignet, da sie sich lediglich auf den speziellen Fall der Acidität und Basizität gegenüber Wasser beziehen. Will man mit ihrer Hilfe ein Mass auch für die Acidität (Basizität) gegenüber anderen Basen (Säuren) gewinnen, so muss man den Quotienten der in Frage kommenden Säurekonstanten (Basekonstanten) bilden[1]), wobei sich ja die Gleichgewichtskonstante der kom-

[1]) Vgl. Klages, F., Z. Elektrochem. **39** (1933) 663.

binierten Säure—Base-Reaktion ergibt. Die so erhaltenen Quotienten sind aber ebensowenig wie die Dissoziationskonstanten selbst ein proportionales Mass für die Acidität und Basizität. Einem doppelt so grossen Quotienten entspricht durchaus nicht ein doppelt so grosses Bestreben zur Protonenabgabe oder -aufnahme. Proportionalität wird erst durch Logarithmieren des Quotienten erreicht[1]). Nun sind aber solche Differenzen logarithmierter Dissoziationskonstanten als Mass der Säure- und Basestärke sehr wenig anschaulich. Wünschenswert wäre daher eine physikalisch anschaulichere, den logarithmierten Gleichgewichtskonstanten proportionale Grösse, die als direktes quantitatives Mass für die Tendenz zum Protonenübergang, also die Acidität und Basizität verwendet werden könnte.

Diese gesuchte Grösse ergibt sich in einfacher Weise beim Vergleich der Säure—Base-Wirkung mit der Reduktions—Oxydations-Wirkung.

Bekanntlich verstehen wir unter Reduktionsmitteln (R) Stoffe, die Elektronen ($\ominus$) abzugeben, unter Oxydationsmitteln (O) solche, die Elektronen aufzunehmen vermögen:

$$R \rightleftarrows O + \ominus \qquad (6)$$

z. B.

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \ominus$$

oder

$$Ag \leftrightarrows Ag^{+} + \ominus.$$

Die Analogie zwischen den Definitionsgleichungen (1) und (6) ist dabei offensichtlich. (6) beschreibt die Abgabe und Aufnahme negativer, (1) diejenige positiver Elektrizitätsteilchen.

Auch das Gleichgewicht (6) korrespondierender Redoxpaare liegt wie das Gleichgewicht (1) ganz auf der linken Seite. Es kann durch Zugabe eines zweiten, elektroaffineren Oxydationsmittels nach rechts verschoben werden:

$$R_{\mathrm{I}} \rightleftarrows O_{\mathrm{I}} + \ominus \qquad (7a)$$
$$\ominus + O_{\mathrm{II}} \leftrightarrows R_{\mathrm{II}} \qquad (7b)$$
$$R_{\mathrm{I}} + O_{\mathrm{II}} \rightleftarrows O_{\mathrm{I}} + R_{\mathrm{II}} \qquad (7)$$

z. B.

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + \ominus$$
$$\ominus + Ag^{+} \rightleftarrows Ag$$
$$Fe^{2+} + Ag^{+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ag.$$

Die Gleichgewichtskonstante K der Gesamtreaktion (7) — Reduktions—Oxydations-Reaktion oder elektrolytische Reaktion — ergibt sich dabei wie oben aus den Gleichgewichtskonstanten K_{I} und K_{II} der beiden Teilreaktionen (7a) und (7b). Die Tendenz zur Elektronenabgabe, das Reduktionsvermögen eines Reduktionsmittels, und die Tendenz zur Elektronenaufnahme, das Oxydationsver-

[1]) Vgl. z. B. Ebert, L., in Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik **12**/I. S. 85. Leipzig **1932**.

mögen eines Oxydationsmittels, hängen damit in derselben Weise wie die Acidität einer Säure und die Basizität einer Base vom jeweiligen Reaktionspartner ab: der Acidität einer Säure ist das Reduktionsvermögen eines Reduktionsmittels, der Basizität einer Base das Oxydationsvermögen eines Oxydationsmittels analog.

Für das Reduktions- und Oxydationsvermögen von Stoffen haben wir nun in der Potentialdifferenz E, unter deren Einfluss der Elektronenübergang erfolgt, ein anschauliches quantitatives Mass. Diese Potentialdifferenz kommt dadurch zustande, dass jedem korrespondierenden Redoxpaar (6), also auch jedem der beiden Teilvorgänge (7a) und (7b) ein bestimmtes (temperatur- und konzentrationsabhängiges) Einzelpotential ε entspricht, bei dem allein die Abgabe und Aufnahme von Elektronen erfolgen kann. Beim Zusammengeben zweier Redoxsysteme „fliesst" dann (vgl. Fig. 1) gemäss dem vor-

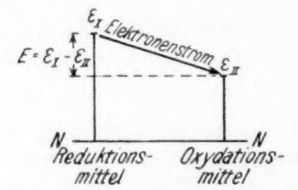


Fig. 1. Elektronenübergang bei elektrolytischen Reaktionen.

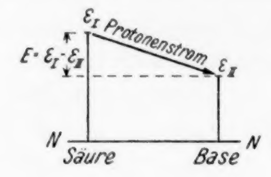


Fig. 2. Protonenübergang bei protolytischen Reaktionen.

handenen Potential-„Gefälle" ein Elektronen-„Strom" vom höheren (ε_{I}) zum niederen (ε_{II}) Potential-„Niveau". Das Potentialgefälle $E = \varepsilon_{I} - \varepsilon_{II}$ wird einer experimentellen Messung dadurch zugänglich gemacht, dass man die beiden Teilvorgänge (7a) und (7b) durch Aufbau eines galvanischen Elements räumlich voneinander trennt und die Elektronen so zwingt, alle einen äusseren Schliessungsdraht zu durchlaufen statt wie bei der Reaktion im Reagensglas unkontrollierbar und unausnutzbar von Molekül zu benachbartem Molekül überzugehen.

Es liegt nahe, bei den den elektrolytischen Vorgängen ganz analogen protolytischen Reaktionen in gleicher Weise (vgl. Fig. 2) den einzelnen korrespondierenden Säure—Base-Paaren bestimmte (wie oben temperatur- und konzentrationsabhängige) Potentialniveaus ε der Protonenabgabe und -aufnahme zuzuordnen und so ebenfalls ein Potentialgefälle $E = \varepsilon_{I} - \varepsilon_{II}$ als treibende Kraft des Protonenübergangs und damit als Mass der Acidität und Basizität anzunehmen. Solche

Potentialdifferenzen wären naturgemäss zugleich ein Mass der freien Energie oder Affinität protolytischer Reaktionen, da ja die Triebkraft einer protolytischen Reaktion dem Bestreben zum Protonenübergang entspringt. Die Kenntnis der Einzelpotentialwerte der verschiedenen Säure—Base-Systeme würde somit in einfachster Weise Aussagen über die Wanderungsrichtung von Protonen ermöglichen, also beispielsweise die Folgerung, dass beim Zusammengeben von Chlorwasserstoff und Ammoniak die Protonenwanderung vom ersteren zum letzteren unter Bildung eines Ammoniumchlorids erfolgen muss ($HCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$) und nicht umgekehrt vom letzteren zum ersteren unter Entstehung eines Chloroniumamids ($NH_3 + HCl \rightarrow H_2Cl^+ + NH_2^-$) stattfinden kann, dass das Gleichgewicht der NH_4Cl-Bildung auf der Seite des Ammoniumchlorids liegt und nicht umgekehrt aus Ammoniumsalzen und Chloriden Chlorwasserstoff und Ammoniak entstehen können ($NH_4^+ + Cl^- \rightarrow HCl + NH_3$).

Die den verschiedenen Säure—Base-Reaktionen entsprechenden Potentialdifferenzen lassen sich leicht berechnen:

II. Berechnung von Aciditätspotentialen.

Die maximale Arbeit A, die beim Übergang von n Grammatomen $\oplus$ vom Potential ε_I zum Potential ε_{II} geleistet werden kann, beträgt

$$A = (\varepsilon_I - \varepsilon_{II}) n F. \tag{8}$$

(F = Faradaysche Zahl). Die mit diesem Protonenübergang verknüpfte Reaktion $S_I + B_{II} \rightarrow B_I + S_{II}$ (2) kann nun auch als eine „Entspannung“ der Protonen von der der Gleichgewichtsbedingung (4a) entsprechenden Konzentration

$$[\oplus]_I = \frac{K_I [S_I]}{[B_I]} \tag{9a}$$

auf die der Gleichgewichtskonstanten (4b) entsprechende Konzentration

$$[\oplus]_{II} = \frac{K_{II} [S_{II}]}{[B_{II}]} \tag{9b}$$

aufgefasst werden. Die dabei maximal gewinnbare Arbeit beträgt:

$$A = RT \ln \frac{[\oplus]_I}{[\oplus]_{II}} = RT \ln \frac{[S_I]\,[B_{II}]\,K_I}{[B_I]\,[S_{II}]\,K_{II}}, \tag{10}$$

was nach Einführung der Beziehung (5) die Gleichung

$$A = RT \left(\ln \frac{[S_I]\,[B_{II}]}{[B_I]\,[S_{II}]} - \ln K \right) \tag{11}$$

ergibt, die einen Spezialfall der Reaktionsisotherme darstellt.

Da nach dem zweiten Hauptsatz die Arbeiten (8) und (11) einander gleich sind, ist die gesuchte Potentialdifferenz $\varepsilon_I - \varepsilon_{II}$ einer protolytischen Reaktion damit gegeben:

$$\boxed{\varepsilon_I - \varepsilon_{II} = \frac{RT}{nF}\left(\ln\frac{[S_I]\,[B_{II}]}{[B_I]\,[S_{II}]} - \ln K\right).} \tag{12}$$

Sie lässt sich also bei gegebenen Ausgangskonzentrationen von S_I, S_{II}, B_I und B_{II} und gegebener Temperatur T aus der Gleichgewichtskonstanten K der betrachteten Säure—Base-Reaktion berechnen.

Nach Gleichung (12) wird die Potentialdifferenz $\varepsilon_I - \varepsilon_{II}$ im Verlauf einer protolytischen Reaktion $S_I + B_{II} \rightarrow B_I + S_{II}$ immer kleiner und kleiner, da dabei die Konzentrationen von S_I und B_{II} kleiner und die von B_I und S_{II} grösser werden. Sie erreicht, wie man sieht, dann den Wert Null, wenn $\frac{[S_I]\,[B_{II}]}{[B_I]\,[S_{II}]} = K$ geworden ist, die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer also der Gleichgewichtsbedingung genügen. Eine Säure—Base-Reaktion kommt somit dann zum Stillstand, wenn die treibende Kraft des Protonenübergangs, die Potentialdifferenz in Fortfall kommt.

Die Zerlegung der Potentialdifferenz $\varepsilon_I - \varepsilon_{II}$ (12) in die Einzelpotentiale ε_I und ε_{II} ergibt sich in folgender Weise: Für die Einheiten der Konzentration, bei denen die Potentiale die Werte ε_I^0 und ε_{II}^0 annehmen mögen, gilt:

$$\boxed{\varepsilon_I^0 - \varepsilon_{II}^0 = -\frac{RT}{nF}\ln K.} \tag{13}$$

Führen wir (13) in (12) ein, so resultiert:

$$\varepsilon_I - \varepsilon_{II} = \frac{RT}{nF}\ln\frac{[S_I]\,[B_{II}]}{[B_I]\,[S_{II}]} + \varepsilon_I^0 - \varepsilon_{II}^0,$$

was in die Einzelpotentiale

$$\boxed{\begin{aligned} \varepsilon_I &= \varepsilon_I^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[S_I]}{[B_I]} \\ \varepsilon_{II} &= \varepsilon_{II}^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[S_{II}]}{[B_{II}]} \end{aligned}} \tag{14}$$

zerlegt werden kann. Hierbei entspricht ε_I dem Teilvorgang (2a) und ist demzufolge nur von den Konzentrationen dieses korrespondierenden Säure—Base-Paares abhängig, ε_{II} bezieht sich in analoger Weise auf das System (2b). ε_I^0 (ε_{II}^0) ist das Einzelpotential bei den Einheiten der Konzentration oder allgemeiner bei gleichen Konzentrationen von

Säure S_{I} (S_{II}) und korrespondierender Base B_{I} (B_{II}) (für $[S]=[B]$ wird ja $\varepsilon=\varepsilon^0$).

Die den Gleichungen (12) und (14) entsprechenden Gleichungen für die Potentialdifferenz und für die Einzelpotentiale von Redoxreaktionen (7) und korrespondierenden Redoxpaaren (7a, 7b) lauten bekanntlich ganz analog[1]):

$$\varepsilon_{\text{I}} - \varepsilon_{\text{II}} = \frac{RT}{nF}\left(\ln\frac{[R_{\text{I}}][O_{\text{II}}]}{[O_{\text{I}}][R_{\text{II}}]} - \ln K\right) \qquad (15)$$

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{\text{I}} &= \varepsilon_{\text{I}}^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[R_{\text{I}}]}{[O_{\text{I}}]} \\ \varepsilon_{\text{II}} &= \varepsilon_{\text{II}}^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[R_{\text{II}}]}{[O_{\text{II}}]}. \end{aligned}\right| \qquad (16)$$

Genau wie bei Redoxsystemen muss nun auch bei Säure–Base-Systemen ein Nullniveau N (vgl. Fig. 1 und 2) willkürlich festgelegt werden, von dem aus vereinbarungsgemäss die Höhe der einzelnen Potentialniveaus ε gemessen werden soll [die Gleichungen (12) und (13) gestatten ja nur Potentialdifferenzen $\varepsilon_{\text{I}}-\varepsilon_{\text{II}}$ zu berechnen]. Als solcher Nullpunkt wird zweckmässig (vgl. hierzu S. 12) das Einzelpotential reinen Wassers gewählt, das Potentialniveau also, auf dem bei reinem Wasser die Abgabe und Aufnahme von Protonen erfolgt:

Das in reinem Wasser herrschende Gleichgewicht $2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$ können wir uns aus folgenden zwei Teilvorgängen entstanden denken:

$$\begin{aligned} H_2O &\rightleftarrows OH^- + \oplus \\ \oplus + H_2O &\rightleftarrows H_3O^+ \\ \hline H_2O + H_2O &\rightleftarrows OH^- + H_3O^+, \end{aligned}$$

denen nach (14) die Einzelpotentiale

$$\varepsilon_{H_2O} = \varepsilon_{H_2O}^0 - \frac{RT}{F}\ln[OH^-]$$

und

$$\varepsilon_{H_3O^+} = \varepsilon_{H_3O^+}^0 + \frac{RT}{F}\ln[H_3O^+]$$

entsprechen. Im Gleichgewichtszustand, bei dem die Konzentrationen von H_3O^+ und OH^- gemäss der Gleichgewichtsbedingung $[H_3O^+][OH^-] = 0{\cdot}74 \cdot 10^{-14}$ den Wert $\sqrt{0{\cdot}74 \cdot 10^{-14}}$ (18°) besitzen, sind diese Einzelpotentiale (vgl. S. 6) einander gleich:

$$\varepsilon_{H_2O}^0 - \frac{RT}{F}\ln\sqrt{0{\cdot}74\cdot 10^{-14}} = \varepsilon_{H_3O^+}^0 + \frac{RT}{F}\ln\sqrt{0{\cdot}74\cdot 10^{-14}}.$$

[1]) G. Schwarzenbach (Helv. chim. Acta **13** (1930) 870) hat — worauf ich nachträglich aufmerksam gemacht wurde — schon einmal versucht, diese für Redoxreaktionen gültigen Gleichungen auf Säure—Base-Reaktionen zu übertragen. Die Ziele und Schlussfolgerungen seiner Arbeit sind im übrigen andere als die der vorliegenden.

Setzen wir die Werte unserer obigen Festsetzung entsprechend gleich Null, so ergibt sich $\left(\frac{RT}{F}\ln \text{ für } T = 273{\cdot}2 + 18^\circ \text{ gleich } 0{\cdot}0577 \log\right)$:

$$\varepsilon^0_{H_2O} - 0{\cdot}0577 \log \sqrt{0{\cdot}74 \cdot 10^{-14}} = \varepsilon^0_{H_3O^+} + 0{\cdot}0577 \log \sqrt{0{\cdot}74 \cdot 10^{-14}} = 0$$

oder

$$\boxed{\begin{aligned} \varepsilon^0_{H_2O} &= -\,0{\cdot}408 \text{ Volt} \\ \varepsilon^0_{H_3O^+} &= +\,0{\cdot}408 \text{ Volt.} \end{aligned}} \qquad \begin{aligned} (17) \\ (18) \end{aligned}$$

Von diesen Werten ausgehend können wir unter Benutzung von Gleichung (13) weitere Einzelpotentiale ε^0 errechnen[1]).

Für die Dissoziation der Essigsäure in wässeriger Lösung gelten z. B. die Gleichungen:

$$\begin{array}{c} CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + \oplus \\ \oplus + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ \\ \hline CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+. \end{array}$$

Gleichgewicht tritt bei 18° dann ein, wenn $K = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ $= 2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$ ist. Daraus ergibt sich nach (13) und unter Benutzung des Wertes (18):

$$\varepsilon^0_{CH_3COOH} - 0{\cdot}408 = 0{\cdot}0577 \log 2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$$

oder

$$\boxed{\varepsilon^0_{CH_3COOH} = +\,0{\cdot}137 \text{ Volt.}}$$

Das Gleichgewicht wässeriger Ammoniaklösungen, das durch die Dissoziationskonstante $K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = 1{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$ festgelegt wird, kommt durch Kombination der beiden Teilvorgänge

$$\begin{array}{c} H_2O \leftrightarrows OH^- + \oplus \\ \oplus + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ \\ \hline H_2O + NH_3 \rightleftarrows OH^- + NH_4^+ \end{array}$$

zustande. Hier ist nach (13) und (17):

$$-\,0{\cdot}408 - \varepsilon^0_{NH_4^+} = 0{\cdot}0577 \log 1{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$$

oder

$$\boxed{\varepsilon^0_{NH_4^+} = -\,0{\cdot}133 \text{ Volt.}}$$

Alle diese Werte ε^0 beziehen sich, wie aus der Berechnung ersichtlich, auf die Einheiten der Konzentration der betrachteten Säure—Base-Systeme, auf 18°, auf wässerige Lösungen und auf den willkürlich festgelegten Nullpunkt. Da man bei Redoxsystemen so definierte Einzelpotentiale als Normal-Reduktionspotentiale korrespondierender

[1]) Zur experimentellen Messung von Einzelpotentialen vgl. S. 10.

Redoxpaare bezeichnet, wollen wir unsere hier definierten Einzelpotentiale ε^0 Normal-Aciditätspotentiale[1]) korrespondierender Säure—Base-Paare nennen. Genau wie das Normalpotential eines Redoxsystems sowohl Reduktionspotential des betrachteten Reduktionsmittels wie Oxydationspotential des korrespondierenden Oxydationsmittels ist, ist das Normalpotential eines Säure—Base-Systems sowohl Aciditätspotential der betrachteten Säure wie Basizitätspotential der korrespondierenden Base. Es genügt aber wohl ganz allgemein, von Reduktions- bzw. Aciditätspotentialen der betreffenden Systeme zu sprechen.

Die folgende Tabelle enthält die in der oben an Beispielen geschilderten Art und Weise berechneten Normal-Aciditätspotentiale einer Reihe von Wasserstoffverbindungen (neutrale Moleküle und Ionen) und Grenzsauerstoffsäuren der Elemente der ersten und zweiten Achterreihe des Periodischen Systems, sowie des Wasserstoffes. Die einzelnen Säure—Base-Paare sind dabei nach abnehmender Größe des Aciditätspotentials geordnet. Die Tabelle entspricht somit der Spannungsreihe der Reduktions- und Oxydationsmittel, bei der die einzelnen Redoxsysteme nach abnehmender Grösse des Reduktionspotentials eingegliedert sind. Wir bezeichnen sie daher zweckmässig als Spannungsreihe der Säuren und Basen. Für die Glieder $HClO_4$ bis HNO_3 am Anfang und NH_3 bis H_2 am Ende der Zusammenstellung stehen keine Daten zur Berechnung der zugehörigen Normalpotentiale zur Verfügung. Für erstere erfolgte die Einordnung gemäss den Hantzschschen Untersuchungen über die Acidität starker Säuren, bei letzteren wurden die vom Verfasser früher[2]) aus qualitativen Gesichtspunkten (Rumpfladungen) erschlossenen Gesetzmässigkeiten herangezogen. Für die Berechnung der übrigen Normalpotentiale dienten folgende Werte der Dissoziationskonstanten: $K_{HCl} \approx 10^7$, $K_{H_2O} = 0{\cdot}74 \cdot 10^{-14}$, $K_{HSO_4^-} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$, $K_{H_3PO_4} = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$, $K_{CH_3COOH} = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$, $K_{HF} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$, $K_{H_2CO_3} = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$, $K_{H_2S} = 0{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$, $K_{H_2PO_4^-} = 7{\cdot}0$

[1]) Der Begriff Aciditätspotential im hier gebrauchten Sinne wurde zum ersten Male von Brönsted (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42** (1923) 718) geprägt und andeutungsweise als der Ausdruck $\frac{RT}{nF} \ln [\oplus]$ definiert. Wie durch Umformung dieses Ausdruckes vermittelst der Beziehung $[\oplus] = \frac{K[S]}{[B]}$ (9) ersichtlich, ist der Brönstedsche Wert des Aciditätspotentials dem hier gebrauchten proportional (Brönsted: $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[S]}{[B]}$; Wiberg: $\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[S]}{[B]}$).

[2]) Wiberg, E., Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 97.

Normal-Aciditätspotentiale korrespondierender Säure—Base-Paare.

Säure	$\rightleftarrows$	Base	$+ \oplus$	ε^0 in Volt
$HClO_4$	$\rightleftarrows$	ClO_4^-	$+ \oplus$	
H_2F^+	$\rightleftarrows$	HF	$+ \oplus$	
HCl	$\rightleftarrows$	Cl^-	$+ \oplus$	(+ 0·8)
H_2SO_4	$\rightleftarrows$	HSO_4^-	$+ \oplus$	
HNO_3	$\rightleftarrows$	NO_3^-	$+ \oplus$	
H_3O^+	$\rightleftarrows$	H_2O	$+ \oplus$	+ 0·408
HSO_4^-	$\rightleftarrows$	SO_4^{2-}	$+ \oplus$	+ 0·306
H_3PO_4	$\rightleftarrows$	$H_2PO_4^-$	$+ \oplus$	+ 0·235
CH_3COOH	$\rightleftarrows$	CH_3COO^-	$+ \oplus$	+ 0·137
HF	$\rightleftarrows$	F^-	$+ \oplus$	+ 0·133
H_2CO_3	$\rightleftarrows$	HCO_3^-	$+ \oplus$	+ 0·031
H_2S	$\rightleftarrows$	HS^-	$+ \oplus$	+ 0·001
$H_2PO_4^-$	$\rightleftarrows$	HPO_4^{2-}	$+ \oplus$	— 0·005
H_3BO_3	$\rightleftarrows$	$H_2BO_3^-$	$+ \oplus$	— 0·119
NH_4^+	$\rightleftarrows$	NH_3	$+ \oplus$	— 0·133
HCO_3^-	$\rightleftarrows$	CO_3^{2-}	$+ \oplus$	— 0·186
HPO_4^{2-}	$\rightleftarrows$	PO_4^{3-}	$+ \oplus$	— 0·302
H_2O	$\rightleftarrows$	OH^-	$+ \oplus$	— 0·408
SH^-	$\leftrightarrows$	S^{2-}	$+ \oplus$	— 0·440
NH_3	$\leftrightarrows$	NH_2^-	$+ \oplus$	
OH^-	$\leftrightarrows$	O^{2-}	$+ \oplus$	(— 1·0)
CH_4	$\leftrightarrows$	CH_3^-	$+ \oplus$	
H_2	$\leftrightarrows$	H^-	$+ \oplus$	
$Na^+ + {}^1/_2 H_2$	$\leftrightarrows$	Na	$+ \oplus$	— 2·30

$\cdot 10^{-8}$, $K_{H_3BO_3} = 7{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$, $K_{NH_4OH} = 1{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$, $K_{HCO_3^-} = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-11}$, $K_{HPO_4^{2-}} = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$, $K_{SH^-} = 2 \cdot 10^{-15}$, $K_{OH^-} \approx 10^{-24}$. Bezüglich der Ableitung des Potentialwertes für die Base *Na* vgl. S. 23.

Durch Einsetzen der Tabellenwerte in (14) ergeben sich in einfacher Weise die Aciditätspotentiale für beliebige Konzentrationen von Säure und korrespondierender Base.

Man kann die Einzelpotentiale wässeriger Lösungen statt dessen aber auch experimentell ermitteln. Messtechnisch gesehen ist ja das Aciditätspotential einer wässerigen Lösung nichts anderes als das Potential, das diese — bei Verwendung von Wasserstoffelektroden (1 Atm. Druck) — gegenüber reinem Wasser als definitionsgemässem Nullpotential zeigt[1]). Die in reines Wasser tauchende Wasserstoff-

---

[1]) Die EMK, die auf diese Weise gemessen wird, entspricht eigentlich folgenden Redox-Teilvorgängen:

elektrode kann dabei natürlich auch durch jede beliebige andere Vergleichselektrode ersetzt werden, sofern man nur deren Potential auf die in reines Wasser tauchende Wasserstoffelektrode als Nullpunkt bezieht (der Normal-Wasserstoffelektrode käme darnach z. B. der Wert 0·408 statt wie sonst 0 Volt zu). Auch mit Hilfe von Indikatoren (vgl. Anmerkung 2 auf S. 14) lassen sich Aciditätspotentiale rasch experimentell ermitteln.

B. Anwendung der Spannungsreihe.

I. Allgemeinere Schlussfolgerungen.

Aciditätspotentiale als Mass der Acidität und Basizität.

In den Aciditätspotentialen besitzen wir das gewünschte anschauliche quantitative Mass für die Acidität und Basizität von Stoffen. Das Bestreben einer Säure zur Abgabe von Protonen — die Acidität einer Säure — und die Tendenz einer Base zur Aufnahme von Protonen — die Basizität einer Base — sind ja naturgemäss umso grösser, je grösser die Potentialdifferenz zwischen den beiden Reaktionspartnern ist. Wir können daher den jeweiligen Wert der Potentialdifferenz als quantitatives Mass der Acidität und Basizität verwenden. Somit sind Acidität und Basizität keine Konstanten eines Stoffes, sondern — da ja die Einzelpotentiale nach (14) temperatur-

---

$$\begin{array}{rcl} {}^1\!/_2 H_2 + H_2O & \rightarrow & (H_3O^+)_I + \ominus \\ \ominus + (H_3O^+)_{II} & \rightarrow & {}^1\!/_2 H_2 + H_2O \\ \hline (H_3O^+)_{II} & \rightarrow & (H_3O^+)_I . \end{array}$$

Da die Gesamtreaktion aber auch als Ergebnis zweier protolytischer Teilreaktionen aufgefasst werden kann:

$$\begin{array}{rcl} (H_3O^+)_{II} & \rightarrow & H_2O + \oplus \\ \oplus + H_2O & \rightarrow & (H_3O^+)_I \\ \hline (H_3O^+)_{II} & \rightarrow & (H_3O^+)_I , \end{array}$$

muss die Differenz der entsprechenden Aciditätspotentiale (ε^a) den gleichen EMK-Wert E ergeben wie die der entsprechenden Reduktionspotentiale (ε^r): $E = \varepsilon^a_{II} - \varepsilon^a_I = \varepsilon^r_I - \varepsilon^r_{II}$. Setzen wir nun für die Vergleichslösung das — definitionsgemäss gegebene — Aciditäts- statt wie sonst das Reduktionspotential ein, so resultiert auch für die unbekannte Lösung das Aciditäts- statt wie sonst das Reduktionspotential. Der sich so ergebende Potentialwert gilt dabei nicht nur für den speziellen Fall des obigen korrespondierenden Wassersystems, sondern ganz allgemein für alle in der betreffenden wässerigen Lösung enthaltenen korrespondierenden Säure—Basepaare, d. h. für die Lösung in ihrer Gesamtheit, da ja — vgl. S. 6 — in einem im Gleichgewicht befindlichen protolytischen System die Aciditätspotentiale aller daran beteiligten Teilsysteme einander gleich sind.

und konzentrationsabhängig sind — veränderliche, von der Natur des Reaktionspartners, der Temperatur und den Konzentrationen der Säure—Base-Paare abhängige Grössen. Es ist dabei vielleicht zweckmässig, die durch die Differenz von Normal-Aciditätspotentialen gemessene, sich also auf die Einheiten der Konzentration und auf 18° beziehende Acidität und Basizität als Normalacidität und Normalbasizität zu bezeichnen. Die Normalacidität der Essigsäure gegenüber Ammoniak beträgt darnach 0·137 + 0·133 = 0·270; gegenüber Hydroxylionen ist sie 0·137 + 0·408 = 0·545, also doppelt so gross. Ganz allgemein ist die Normalacidität (Normalbasizität) einer gegebenen Säure (Base) gegenüber einer Base (Säure) umso grösser, je tiefer (höher) die Base (Säure) in der Spannungsreihe steht. Eine Säure (Base) ist mit anderen Worten bei den Einheiten der Konzentration und bei 18° umso stärker (schwächer), je weiter oben, und eine Base (Säure) umso stärker (schwächer), je weiter unten ihre Stellung in dieser Spannungsreihe ist. Von den in der Spannungsreihe zusammengestellten Säuren und Basen ist also die Überchlorsäure die stärkste und der Wasserstoff die schwächste Säure, das Natrium die stärkste und das Perchloration die schwächste Base. Zu einer starken Säure gehört eine schwache korrespondierende Base und zu einer starken Base eine schwache korrespondierende Säure. Mit fallendem Protonengehalt nimmt ganz allgemein die Acidität (Basizität) eines gegebenen Moleküls ab (zu): $H_3O^+ \rightarrow H_2O \rightarrow OH^- \rightarrow O^{2-}$ oder $NH_4^+ \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_2^-$ oder $H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. Daher sind Anionsäuren nie starke Säuren und Kationbasen nie starke Basen.

Die Normalpotentiale selbst sind, da sie sich vereinbarungsgemäss auf das Potential reinen Wassers als Nullpunkt beziehen, ein Mass für die Acidität der verschiedenen Säure—Base-Paare (Einheiten der Konzentration oder gleiche Konzentrationen von Säure und korrespondierender Base) gegenüber Wasser. Durch die Wahl gerade des Neutralpunktes als Nullpunkt wird somit erreicht, dass allen Säure—Base-Systemen, deren Säure gegenüber Wasser stärker als die korrespondierende Base ist, positive und allen Säure—Base-Systemen, deren Base umgekehrt stärker als die korrespondierende Säure ist, negative Werte des Normalpotentials entsprechen. Säure—Base-Paare mit positivem Normalpotential ergeben mit anderen Worten in Wasser saure, solche mit negativem Normalpotential basische Reaktion.

Multipliziert man die zwischen zwei Säure—Base-Systemen bestehende Normal-Potentialdifferenz mit der FARADAYschen Zahl F, so

ergibt sich nach (8) und (13) direkt die freie Energie — in Volt-Coulomb — der aus der Kombination der beiden Systeme hervorgehenden protolytischen Reaktion bei den Einheiten der Konzentration aller Reaktionsteilnehmer. So beträgt z. B. die freie Energie der Neutralisationsreaktion $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ bei den Einheiten der Konzentration von H_3O^+ und OH^- gemäss der Spannungsreihe $0{\cdot}816 \times 96490 = 78735$ Volt-Coulomb $= 18{\cdot}8$ kcal.

Aciditätspotentiale und Wasserstoffionenexponent.

Dividiert man die einer protolytischen Reaktion zukommende Normal-Potentialdifferenz durch 0·0577, so erhält man — wie aus Gleichung (13) abzuleiten — den negativen dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der betreffenden Reaktion. So ergibt sich z. B. für die Hydrolysenkonstante von Alkaliacetaten entsprechend der Beziehung $-\log K = \frac{0{\cdot}545}{0{\cdot}0577} = 9{\cdot}4$ der Wert $10^{-9{\cdot}4}$, für die Gleichgewichtskonstante der Umsetzung zwischen Essigsäure und Ammoniak $\left(-\log K = \frac{0{\cdot}270}{0{\cdot}0577} = 4{\cdot}7\right)$ der Wert $10^{-4{\cdot}7}$. Handelt es sich um die Potentialdifferenz zwischen dem System $H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + \oplus$ und einem Säure—Base-Paar $HX \rightleftarrows X^- + \oplus$, also um die Dissoziation einer Säure in wässeriger Lösung ($H_3O^+ + X^- \rightleftarrows H_2O + HX$), so ergibt sich bei der Division durch 0·0577 direkt der Wasserstoffionenexponent p_{H^+} der betrachteten Säure HX bei gleichen Konzentrationen von HX und X^-, da ja unter letzteren Bedingungen $p_{H^+} = -\log K$ ist; das p_{H^+} von Essigsäure beträgt darnach $\frac{0{\cdot}271}{0{\cdot}0577} = 4{\cdot}7$, das von Borsäure $\frac{0{\cdot}527}{0{\cdot}0577} = 9{\cdot}1$. Die halben Werte — 2·4 bei Essig-, 4·6 bei Borsäure — geben bei schwachen Säuren das p_{H^+} einer 1 norm. wässerigen Säurelösung wieder, da für diesen speziellen Fall $p_{H^+} = -\log \sqrt{K}$ ist. Ganz analog gilt für Base-Dissoziationen $HX + OH^- \rightleftarrows X^- + H_2O$ (Normal-Potentialdifferenz $E = -0{\cdot}0577 \log K$): $p_{OH^-} = \frac{E}{0{\cdot}0577}$ für gleiche Konzentrationen von X^- und HX, der halbe Wert dieses p_{OH^-} für 1 norm. wässerige Lösungen schwacher Basen. Das p_{OH^-} von Ammoniak bei gleichen Konzentrationen von NH_3 und NH_4^+ beträgt darnach also $\frac{0{\cdot}275}{0{\cdot}0577} = 4{\cdot}8$, das p_{OH^-} einer 1 norm. NH_3-Lösung 2·4.

Einzelpotential ε und Wasserstoffionenexponent p_{H^+} hängen übrigens — wie leicht abzuleiten — ganz allgemein durch die Beziehung $\varepsilon = 0{\cdot}408 - 0{\cdot}0577\ p_{H^+}$ zusammen. ε und p_{H^+} sind also einander proportional, so dass bei Einführung von

Aciditätspotentialen als Mass der Acidität und Basizität eine zusätzliche Angabe von p_{H^+}-Werten entbehrlich wäre. Es würde vollkommen genügen, eine protoaktive Lösung durch ihr Aciditätspotential zu charakterisieren, genau wie man eine reduzierende Lösung durch ihr Reduktionspotential charakterisiert. An die Stelle der aus Zweckmässigkeitsgründen eingeführten negativen dekadischen Logarithmen von Wasserstoffionenkonzentrationen träten so Grössen von physikalisch anschaulichem Inhalt: die Potentiale nämlich, bei denen wässerige Lösungen Protonen abzugeben und aufzunehmen bestrebt sind; Grössen, die sich mit dem Voltmeter direkt messen lassen[1]), die bei sauren Lösungen positive, bei alkalischen negative Werte annehmen und umso positiver (negativer) werden, je stärker sauer (alkalisch) eine Lösung ist[2]), deren Differenzen schliesslich — wie weiter oben auseinandergesetzt — ein quantitatives Mass für das Bestreben zum Protonenaustausch zwischen zwei betrachteten Säure—Base-Systemen und damit für die freie Energie der dabei statthabenden protolytischen Reaktion darstellen.

Aciditätspotentiale und Reaktionsrichtung.

Die Stellung einer Säure oder einer Base innerhalb der Spannungsreihe ist für ihr Verhalten gegenüber anderen Säuren und Basen bestimmend. Gemäss der Tatsache, dass ein Protonenübergang nur von einem höheren zu einem tieferen Potentialniveau hin erfolgen kann — da nur dann die Potentialdifferenz $\varepsilon_{\mathrm{I}} - \varepsilon_{\mathrm{II}}$ und damit auch die freie Energie (8) der betrachteten protolytischen Reaktion positiv ist —, kann eine Säure (bei den Einheiten der Konzentration oder gleichen Konzentrationen von Säure und korrespondierender Base, bei 18° und in wässeriger Lösung) nur an eine in der Tabelle unter ihr stehende Base Protonen abgeben. Die Essigsäure z. B. vermag dementsprechend zwar aus Fluoriden Flussäure in Freiheit zu setzen, aus Hydrocarbonaten und Carbonaten Kohlensäure zu entwickeln, mit Hydrosulfiden und Sulfiden Schwefelwasserstoff zu bilden, aus Hydrophosphaten und Phosphaten Dihydrophosphate zu machen, Ammoniak und Hydroxyde unter Acetatbildung zu neutralisieren usw., sie kann dagegen nicht Sulfate in Hydrosulfate verwandeln, aus Dihydrophosphaten, Nitraten, Hydrosulfaten, Chloriden, Perchloraten die zugehörigen Säuren frei machen oder mit Wasser bzw. Fluorwasserstoff Acetate bilden. Oder — um auf das eingangs gebrauchte Beispiel der NH_4Cl-Bildung zurückzukommen —: Chlorwasserstoff kann an Ammoniak, Ammoniak aber nicht an Chlorwasserstoff Protonen abgeben, und Ammoniumionen können nicht rückwärts mit Chlorionen unter Bildung von Ammoniak und Chlorwasserstoff reagieren.

---

[1]) Vgl. S. 10. [2]) Dem p_{H^+}-Bereich 0 bis 14 entsprechen die Potentialwerte + 0·4 bis — 0·4 Volt.

Durch Änderung der Konzentrationen von Säure und korrespondierender Base kann genau wie bei Redoxsystemen das Einzelpotential eines Säure—Base-Paares gehoben oder gesenkt werden, so dass Reaktionen möglich werden, die bei den Einheiten der Konzentration unmöglich sind. Die Werte der Einzelpotentiale hängen ja in nach (14) leicht berechenbarer Weise vom Verhältnis $\frac{[S]}{[B]}$ ab und nehmen dementsprechend bei Erhöhung der Säurekonzentration zu, der Basekonzentration ab. Das Potential einer keine korrespondierende Base enthaltenden Säure ist nach Gleichung (14) unendlich gross, das einer von der korrespondierenden Säure freien Base entsprechend unendlich klein. Bringt man daher eine reine Säure mit einer reinen Base zusammen, so ist im ersten Moment das Potentialgefälle und damit das Bestreben zum Protonenübergang unendlich gross. Es nimmt sofort endliche Werte an, sobald sich bei der protolytischen Reaktion etwas korrespondierende Base und Säure gebildet hat, und wird — vgl. S. 6 — im Gleichgewichtszustande der Reaktion gleich Null. Wie weitgehend sich Säure und Base bei Erreichung dieses Punktes umgesetzt haben, lässt sich leicht aus der Spannungsreihe entnehmen:

Aciditätspotentiale und Reaktionsgleichgewicht.

Entsprechend der Tatsache, dass genau wie bei Redoxsystemen die Veränderung einer der Konzentrationen um eine Zehnerpotenz das Einzelpotential um 0·058 Volt ändert, werden — wie leicht ersichtlich — 1 Mol Säure und 1 Mol Base in wässeriger Lösung zu rund 90% in Reaktion treten, falls die Normal-Aciditätspotentiale um $2 \cdot 0{\cdot}058 = 0{\cdot}106$ Volt, zu 99%, falls sie um $4 \cdot 0{\cdot}058 = 0{\cdot}212$ Volt und zu 99·9%, falls sie um $6 \cdot 0{\cdot}058 = 0{\cdot}318$ Volt voneinander verschieden sind[1]). Daher verhält sich — wenn man von reinen Säuren und Basen in der Konzentration 1 ausgeht — ganz allgemein eine Säure (Base) gegenüber allen in der Spannungsreihe unter (über) ihr stehenden Basen (Säuren) als starke, gegenüber allen über (unter) ihr stehenden Basen (Säuren) als schwache Säure (Base). Essigsäure ist z. B. gegenüber Wasser eine schwache Säure, da sich H_3O^+ und CH_3COO^- gemäss der relativ grossen Normal-Potentialdifferenz von $0{\cdot}408 - 0{\cdot}137 = 0{\cdot}271$ Volt zu über 99% in H_2O und CH_3COOH umsetzen müssen

[1]) Ist einer der beiden Reaktionspartner Wasser, so führen schon halb so grosse Potentialdifferenzen (0·058 bzw. 0·106 bzw. 0·164 Volt) zu den angegebenen Umsätzen, da die Konzentration des Wassers bei der Reaktion konstant bleibt.

($H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows H_2O + CH_3COOH$), was umgekehrt einer geringeren als 1 %igen Dissoziation der Essigsäure in H_3O^+ und CH_3COO^- entspricht. Dagegen ist sie gegenüber Ammoniak eine sehr starke Säure, da die Potentialdifferenz von 0·137—(—0·133) = 0·270 Volt zwischen der Säure CH_3COOH und der Base NH_3 zu einer über 99 %igen Dissoziation in NH_4^+ und CH_3COO^- ($CH_3COOH + NH_3 \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+$) führt. Hydrocarbonate, die sowohl in der Gruppe der Säuren als auch in der der Basen stehen, also sowohl als Säuren wie als Basen aufzutreten vermögen, müssen in wässeriger Lösung alkalisch reagieren, da gemäss der Spannungsreihe die Reaktion $H_3O^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows H_2O + HCO_3^-$ (Potentialdifferenz 0·408—(—0·186) = 0·594 Volt) zu einem grösseren Umsatz nach rechts führt als die Reaktion $H_2CO_3 + OH^- \rightleftarrows HCO_3^- + H_2O$ (Potentialdifferenz nur 0·031 —(—0·408) = 0·439 Volt), die basischen Eigenschaften der Hydrocarbonate also die sauren überwiegen. Entsprechend müssen Dihydrophosphate sauer ($H_3O^+ + HPO_4^{2-} \rightleftarrows H_2O + H_2PO_4^-$: 0·413 Volt; $H_3PO_4 + OH^- \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_2O$: 0·643 Volt), Monohydrophosphate dagegen alkalisch ($H_3O^+ + PO_4^{3-} \rightleftarrows H_2O + HPO_4^{2-}$: 0·710 Volt; $H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O$: 0·403 Volt) reagieren.

Aciditätspotentiale und Säure—Base-Begriff.

Da es somit ganz allgemein von der Lage der in Betracht kommenden Einzelpotentiale abhängt, ob ein Stoff gegenüber einem anderen saure oder basische Eigenschaften betätigt, kann man — was vom Verfasser schon früher[1]) betont wurde — von einem Stoff nie als von einer Säure oder von einer Base im absoluten Sinn sprechen. Die Eigenschaft eines Moleküls, Säure bzw. Base zu sein, ist keine konstante Stoffeigenschaft, sondern eine Funktion des Reaktionspartners und der Konzentration der beteiligten Stoffe. Die Ausserachtlassung oder wenigstens ungenügende Betonung dieses wichtigen Umstandes mag mit dazu beigetragen haben, die Einführung der BRÖNSTEDschen Definition der Säuren und Basen in den allgemeinen Sprachgebrauch zu erschweren, da es vielfach — und mit Recht — schwer fiel, Stoffe wie NH_3 ($NH_3 \rightarrow NH_2^- + \oplus$), deren wässerige Lösung alkalisch schmeckte, Säuren zu nennen. Berücksichtigt man aber, dass NH_3 nur dann als Säure bezeichnet werden darf, wenn es wirklich Protonen abgibt (z. B. an Na: $NH_3 + Na \rightarrow NH_2^- + Na^+ + {}^1/_2H_2$),

[1]) WIBERG, E., Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 97.

während es gegenüber reinem Wasser nach wie vor eine Base bleibt ($NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$), so fallen die gedanklichen Schwierigkeiten fort.

II. Speziellere Anwendungen.

Aus der grossen Zahl spezieller Anwendungsmöglichkeiten der neugewonnenen Spannungsreihe seien folgende Beispiele herausgegriffen.

Zersetzung von Alkalisalzen durch Wasser.

Alle Alkalisalze, deren Anionen als Anionbasen unterhalb der Säure H_2O (a) oder als Anionsäuren oberhalb der Base H_2O (b) stehen, müssen gegen Wasser unbeständig sein, da sie bestrebt sind, von Wasser Protonen aufzunehmen bzw. an Wasser Protonen abzugeben.

a) Beispiele für den Fall a sind die Anionbasen S^{2-}, NH_2^-, O^{2-}, CH_3^- und H^-, denen gegenüber Wasser als starke Säure wirkt, so dass sich folgende Zersetzungsgleichungen ergeben:

$$H_2O + S^{2-} \rightarrow OH^- + SH^-$$
$$H_2O + NH_2^- \rightarrow OH^- + NH_3$$
$$H_2O + O^{2-} \rightarrow OH^- + OH^-$$
$$H_2O + CH_3^- \rightarrow OH^- + CH_4$$
$$H_2O + H^- \rightarrow OH^- + H_2.$$

Die Salze Na_2S, $NaNH_2$, Na_2O, $NaCH_3$ und NaH sind darnach wasserempfindlich, was ja in der Tat zutrifft: Natriumsulfid wird zu Hydrosulfid hydrolysiert, Natriumamid zersetzt sich unter Ammoniakbildung, Natriumoxyd ergibt Natronlauge, Natriummethyl bildet Methan und Natriumhydrid reagiert unter Wasserstoffentwicklung. Gleichzeitig entsteht in allen Fällen noch Natriumhydroxyd. Gemäss der steigenden Acidität des Wassers nimmt die Heftigkeit und Vollständigkeit der Reaktion in der Reihenfolge S^{2-} bis H^- zu. Beim Sulfid bleibt immerhin ein gewisser Teil noch unhydrolysiert, beim ausserordentlich wasserempfindlichen Hydrid dagegen erfolgt die Zersetzung durch Wasser bereits stürmisch und quantitativ.

Alle über dem System $H_2O \rightleftarrows OH^- + \oplus$ stehenden Anionbasen müssen wasserbeständig sein. Hier besitzt das System nach der Spannungsreihe ja die Tendenz, Protonen aufzunehmen, so dass Reaktionen in umgekehrter Richtung resultieren:

$$HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$$
$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$
$$H_3BO_3 + OH^- \rightarrow H_2BO_3^- + H_2O$$
$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$

$$H_2S + OH^- \rightarrow SH^- + H_2O$$
$$H_2CO_3 + OH^- \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$
$$HF + OH^- \rightarrow F^- + H_2O$$
$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$
$$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$
$$HSO_4^- + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$$
$$HNO_3 + OH^- \rightarrow NO_3^- + H_2O$$
$$H_2SO_4 + OH^- \rightarrow HSO_4^- + H_2O$$
$$HCl + OH^- \rightarrow Cl^- + H_2O$$
$$HClO_4 + OH^- \rightarrow ClO_4^- + H_2O.$$

Während also die Salze Na_2S bis NaH durch Wasser in Natronlauge und korrespondierende Säure zerlegt werden, bilden sich die Salze Na_3PO_4, Na_2CO_3, NaH_2BO_3, Na_2HPO_4, $NaSH$, $NaHCO_3$, NaF, CH_3COONa, NaH_2PO_4, Na_2SO_4, $NaNO_3$, $NaHSO_4$, $NaCl$ und $NaClO_4$ umgekehrt aus Natronlauge und Säure. Und wie es dort z. B. zwecklos ist, in Umkehrung der angegebenen Reaktionsrichtung etwa Natriummethyl durch Einwirkung von Methan oder Natriumhydrid durch Einwirkung von Wasserstoff auf Natronlauge darstellen zu wollen, ist es hier unmöglich, etwa Natriumchlorid oder Natriumperchlorat durch Wasser rückwärts in Salzsäure oder Perchlorsäure zu verwandeln. Analog wie oben steigert sich — entsprechend der zunehmenden Basizität der Base OH^- gegenüber den betrachteten Säuren — vom Hydrophosphat zur Überchlorsäure hin der Umsatz in der Richtung der rechten Seite der Reaktionsgleichung. Vom Natriumphosphat ist immerhin noch ein nennenswerter Teil hydrolytisch gespalten; aber schon das Natriumcarbonat liegt gemäss der zugehörigen Potentialdifferenz von 0·222 Volt in 1 mol. Lösung zu rund 99% als solches vor; bei den folgenden Gliedern der Reihe ist der Prozentsatz an unzersetztem Alkalisalz noch grösser, die Alkalität des letzteren in wässeriger Lösung mit anderen Worten noch geringer.

b) Für den Fall b enthält die Spannungsreihe kein Beispiel. Anionsäuren sind eben — vgl. S. 12 — nie so starke Säuren, dass Wasser ihnen gegenüber eine starke Base wäre.

Alle unterhalb des Systems $H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + \oplus$ stehenden Anionsäuren sind wieder wasserbeständig; hier ergeben sich ja folgende Reaktionen:

$$H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2O + HSO_4^-$$
$$H_3O^+ + HPO_4^{2-} \rightarrow H_2O + H_2PO_4^-$$
$$H_3O^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + HCO_3^-$$

$$H_3O^+ + PO_4^{3-} \rightarrow H_2O + HPO_4^{2-}$$
$$H_3O^+ + S^{2-} \rightarrow H_2O + SH^-,$$

nach denen das Gleichgewicht ganz auf der Seite der betrachteten Anionsäuren liegt. Die protonenhaltigen Salze $NaHSO_4$, NaH_2PO_4, $NaHCO_3$, Na_2HPO_4 und $NaSH$ müssen also nicht nur — wie unter a) abgeleitet — als Basen gegenüber der Säure Wasser, sondern auch als Säuren gegenüber der Base Wasser beständig sein.

Beständigkeit von Oniumverbindungen.

Ammoniumsalze.

Das Ammoniumion wirkt allen in der Spannungsreihe unter ihm stehenden Basen gegenüber als starke Säure. Daher müssen die Ammoniumsalze $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_3PO_4$, NH_4OH, $(NH_4)_2S$, NH_4NH_2, $(NH_4)_2O$, NH_4CH_3 und NH_4H unbeständig sein und nach folgenden Gleichungen zerfallen:

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightarrow NH_3 + HCO_3^-$$
$$NH_4^+ + PO_4^{3-} \rightarrow NH_3 + HPO_4^{2-}$$
$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$
$$NH_4^+ + S^{2-} \rightarrow NH_3 + SH^-$$
$$NH_4^+ + NH_2^- \rightarrow NH_3 + NH_3$$
$$NH_4^+ + O^{2-} \rightarrow NH_3 + OH^-$$
$$NH_4^+ + CH_3^- \rightarrow NH_3 + CH_4$$
$$NH_4^+ + H^- \rightarrow NH_3 + H_2.$$

Die Unbeständigkeit der betreffenden Salze nimmt dabei gemäss der zunehmenden Protoaffinität der betrachteten Anionen gegenüber dem Ammoniumion in der Richtung von oben nach unten hin zu. Beim Ammoniumcarbonat ist in wässeriger Lösung noch ein nennenswerter Betrag an unzersetztem Salz vorhanden, beim Ammoniumphosphat liegt das Gleichgewicht in 1 mol. Lösung gemäss der zugehörigen Potentialdifferenz von 0·169 Volt zu über 90 %, beim Ammoniumhydroxyd (0·275 Volt) bereits zu über 99 % auf der Seite der Zersetzungsprodukte. Dieselbe Unbeständigkeit findet sich bei den festen Salzen: Ammoniumcarbonat geht beim Liegen an der Luft unter Abspaltung von Ammoniak in Hydrocarbonat über, Ammoniumphosphat verliert schon beim Trocknen Ammoniak unter Bildung des sekundären Phosphats und Ammoniumhydroxyd sowie alle folgenden Glieder sind — bei Zimmertemperatur — überhaupt nicht mehr als feste Salze erhältlich. Als Alkalimetallverbindungen sind die be-

trachteten Salze durchaus beständig, da Alkalimetalle keine Protonen abgeben können; der Alkalimetallähnlichkeit des Ammoniums ist somit, wie man sieht, eine natürliche Grenze gesetzt.

Alle Anionbasen, die in der Spannungsreihe oberhalb des Ammoniums stehen, sind als Ammoniumsalze beständig. Hier sucht ja das System $NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + \oplus$ zum Unterschied von vorher Protonen aufzunehmen, so dass folgende Reaktionen resultieren:

$$
\begin{array}{llll}
H_3BO_3 & + NH_3 \rightarrow H_2BO_3^- & + NH_4^+ \\
H_2PO_4^- & + NH_3 \rightarrow HPO_4^{2-} & + NH_4^+ \\
H_2S & + NH_3 \rightarrow SH^- & + NH_4^+ \\
H_2CO_3 & + NH_3 \rightarrow HCO_3^- & + NH_4^+ \\
HF & + NH_3 \rightarrow F^- & + NH_4^+ \\
CH_3COOH & + NH_3 \rightarrow CH_3COO^- & + NH_4^+ \\
H_3PO_4 & + NH_3 \rightarrow H_2PO_4^- & + NH_4^+ \\
HSO_4^- & + NH_3 \rightarrow SO_4^{2-} & + NH_4^+ \\
HNO_3 & + NH_3 \rightarrow NO_3^- & + NH_4^+ \\
H_2SO_4 & + NH_3 \rightarrow HSO_4^- & + NH_4^+ \\
HCl & + NH_3 \rightarrow Cl^- & + NH_4^+ \\
HClO_4 & + NH_3 \rightarrow ClO_4^- & + NH_4^+,
\end{array}
$$

deren Gleichgewicht schon von der zweiten Gleichung ab (Potentialdifferenz: 0·128 Volt) in 1 mol. Lösung zu über 90% auf der Seite der Ammoniumsalze liegt, so dass man sie zur Darstellung der letzteren verwenden kann. Beständig sind somit die Salze $NH_4H_2BO_3$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4SH, NH_4HCO_3, NH_4F, CH_3COONH_4, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, NH_4HSO_4, NH_4Cl und NH_4ClO_4; die Beständigkeit nimmt dabei vom Borat zum Perchlorat hin zu.

Hydroxoniumsalze.

Die Hydroxoniumsalze müssen unbeständiger als die Ammoniumsalze sein, da H_3O^+ in der Spannungsreihe oberhalb des NH_4^+ steht, also grösseres Bestreben zur Protonenabgabe besitzt. Die als Ammoniumsalz nicht existenzfähigen Verbindungen sind daher erst recht nicht als Hydroxoniumsalz existenzfähig; Verbindungen wie $(H_3O)_2CO_3$, $(H_3O)_3PO_4$, $H_3O \cdot OH$, $(H_3O)_2S$, $H_3O \cdot NH_2$, $(H_3O)_2O$, $H_3O \cdot CH_3$ und $H_3O \cdot H$ sind dementsprechend unbekannt, und es ist zwecklos, nach ihnen zu suchen. Infolge der höheren Stellung des H_3O^+ in der Spannungsreihe kommen zu diesen Salzen noch eine Reihe weiterer — als Ammoniumverbindungen existenzfähiger — Salze hinzu, nämlich die Verbindungen $(H_3O)_2SO_4$, $H_3O \cdot H_2PO_4$, $CH_3COO \cdot H_3O$, $H_3O \cdot F$,

$H_3O \cdot HCO_3$, $H_3O \cdot SH$, $(H_3O)_2HPO_4$ und $H_3O \cdot H_2BO_3$, deren Anionen als Basen alle oberhalb der Säure NH_4^+, aber unterhalb der Säure H_3O^+ stehen. Diese Salze müssen in folgender Weise zerfallen:

$$\begin{aligned}
H_3O^+ + SO_4^{2-} &\rightarrow H_2O + HSO_4^- \\
H_3O^+ + H_2PO_4^- &\rightarrow H_2O + H_3PO_4 \\
H_3O^+ + CH_3COO^- &\rightarrow H_2O + CH_3COOH \\
H_3O^+ + F^- &\rightarrow H_2O + HF \\
H_3O^+ + HCO_3^- &\rightarrow H_2O + H_2CO_3 \\
H_3O^+ + SH^- &\rightarrow H_2O + H_2S \\
H_3O^+ + HPO_4^{2-} &\rightarrow H_2O + H_2PO_4^- \\
H_3O^+ + H_2BO_3^- &\rightarrow H_2O + H_3BO_3.
\end{aligned}$$

Nur geringe bis geringste Mengen — in 1 mol. Lösung bei $H_3O \cdot H_2PO_4$ (0·173 Volt) weniger als 10%, bei $CH_3COO \cdot H_3O$ (0·271 Volt) weniger als 1%, bei den folgenden Gliedern noch weniger — bleiben in wässeriger Lösung unzersetzt; von rechts nach links gelesen geben die obigen Gleichungen ja die Dissoziation der Phosphor-, Essig-, Fluorwasserstoff-, Kohlen-, Schwefelwasserstoff- und Borsäure sowie die hydrolytische Spaltung der Hydrosulfate und Dihydrophosphate wieder.

Beständig können nur die Hydroxoniumsalze $H_3O \cdot NO_3$, $H_3O \cdot HSO_4$, $H_3O \cdot Cl$ und $H_3O \cdot ClO_4$ sein, deren Anionen als Basen oberhalb der Säure H_3O^+ stehen. Hier ergeben sich ja nach der Spannungsreihe die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
HNO_3 + H_2O &\rightarrow NO_3^- + H_3O^+ \\
H_2SO_4 + H_2O &\rightarrow HSO_4^- + H_3O^+ \\
HCl + H_2O &\rightarrow Cl^- + H_3O^+ \\
HClO_4 + H_2O &\rightarrow ClO_4^- + H_3O^+,
\end{aligned}$$

nach denen das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Hydroxoniumsalze liegt. In der Tat sind letztere ja in den wässerigen Lösungen von Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Überchlorsäure enthalten. Man kann sie sogar in fester Form isolieren (Schmelzpunkt von $H_3O \cdot NO_3$: -38, $H_3O \cdot HSO_4$: $+9$, $H_3O \cdot Cl$: -15 und $H_3O \cdot ClO_4$: $+50°$). $H_3O \cdot ClO_4$ ist dabei erwartungsgemäss das stabilste der vier Salze.

Die durch die Potentialdifferenz bedingte quantitative Zersetzung aller in der Spannungsreihe oberhalb des Systems $H_3O \rightleftarrows H_2O + \oplus$ stehenden Säuren HX durch Wasser ($HX + H_2O \rightarrow X^- + H_3O^+$) hat zur Folge, dass sich die unterschiedliche Stärke dieser Säuren zum Unterschied von der der tiefer stehenden Säuren in wässeriger Lösung

nicht auswirken kann, indem die sauren Eigenschaften der wässerigen Lösung lediglich dem Hydroxoniumion entspringen. Ebenso kommt ja auch die verschiedene Stärke der unterhalb des Systems $H_2O \rightleftarrows OH^- + \oplus$ stehenden Basen X^- in wässeriger Lösung nicht zum Ausdruck, da hier infolge Umsetzung zu HX und OH^- ($H_2O + X^- \rightarrow OH^- + HX$) die Base OH^- entsteht, so dass die basischen Eigenschaften der Lösung lediglich auf dieses Ion zurückzuführen sind.

Fluoroniumsalze.

Noch unbeständiger als die Hydroxoniumsalze sind die Fluoroniumverbindungen, weil H_2F^+ in der Spannungsreihe noch über H_3O^+ steht. Hier sind auch Fluoroniumsalze der Zusammensetzung $H_2F \cdot Cl$, $H_2F \cdot HSO_4$ und $H_2F \cdot NO_3$ nicht mehr möglich, und als einziges existenzfähiges Fluoroniumsalz verbleibt $H_2F \cdot ClO_4$. Auch dieses kann aber nur in festem Zustande, nicht dagegen in wässeriger Lösung beständig sein, da H_2F^+ nach der Stellung in der Spannungsreihe gegenüber Wasser eine starke Säure ist:

$$H_2F^+ + H_2O \rightarrow HF + H_3O^+,$$

Fluoroniumsalze also durch Wasser in Hydroxoniumsalze verwandelt werden. Daher muss man bei der Darstellung von Fluoroniumperchlorat peinlichst Wasser ausschliessen. Beim Hydroxonium- und Ammoniumion besteht nach der Spannungsreihe diese Art der Wasserempfindlichkeit nicht.

Darstellung von Säuren und Basen.

Gemäss der Spannungsreihe kann man mit einer bestimmten Base (Säure) alle über (unter) der Base (Säure) stehenden Basen (Säuren) aus den korrespondierenden Säuren (Basen) darstellen. Z. B. kann man mit Natronlauge Hydrocarbonate in Carbonate, Ammoniumsalze in Ammoniak, Dihydrophosphate in Hydrophosphate, Schwefelwasserstoff in Hydrosulfide, Essigsäure in Acetate überführen usw., aber man kann damit z. B. nicht Natriumamid aus Ammoniak, Natriumoxyd aus Natriumhydroxyd, Natriummethyl aus Methan oder Natriumhydrid aus Wasserstoff machen. In diesen Fällen muss man eine stärkere, d. h. in der Spannungsreihe tiefer stehende Base wählen. Eine solche ist das Natrium:

$$\begin{aligned} NH_3 &+ Na \rightarrow NaNH_2 + {}^1/_2 H_2 \\ NaOH &+ Na \rightarrow Na_2O + {}^1/_2 H_2 \\ CH_4 &+ Na \rightarrow NaCH_3 + {}^1/_2 H_2 \\ H_2 &+ Na \rightarrow NaH + {}^1/_2 H_2. \end{aligned}$$

Mit ihm lassen sich ja in der Tat alle genannten Verbindungen darstellen, sofern man Wasser ausschliesst, dem gegenüber Natrium und die betrachteten Natriumsalze — vgl. S. 17 — starke Basen sind.

Weiterhin kann man eine bestimmte Säure (Base) aus der korrespondierenden Base (Säure) durch Einwirkung aller Säuren (Basen) gewinnen, welche in der Spannungsreihe oberhalb (unterhalb) der betreffenden Säure (Base) stehen. Daher kann man z. B. zur Entwicklung von Ammoniak aus Ammoniumsalzen zwar Carbonate, Phosphate oder Hydroxyde, nicht aber Fluoride, Acetate oder Sulfate verwenden. Oder man kann Hydroxylionen in Wasser verwandeln, also die Alkalität einer wässerigen Lösung abstumpfen etwa durch Hydrocarbonate, Ammoniumsalze oder Dihydrophosphate, nicht dagegen durch Hydrosulfide, Ammoniak oder Methan, genau wie sich stark saure Lösungen (H_3O^+) z. B. durch Acetate, Hydrocarbonate oder Carbonate, nicht aber durch Nitrate, Hydrosulfate oder Chloride abstumpfen lassen.

Entwicklung von Wasserstoff aus Säuren und Metallen.

Der in der Spannungsreihe enthaltene Potentialwert für die Base Na wurde folgendermassen abgeleitet: Die Zersetzung von Wasser durch Natrium lässt sich sowohl als Protonen- wie als Elektronenübergang auffassen. Im ersteren Fall gibt Wasser an aus dem Natrium stammende Elektronen Protonen, im letzteren Natrium an aus dem Wasser stammende Protonen Elektronen ab:

$$\begin{array}{ll}
\text{I}\ \{ & H_2O \rightleftarrows OH^- + \oplus \\
\text{II} \left\{ \begin{array}{l} \oplus + \ominus \rightleftarrows {}^1/_2 H_2 \\ Na \rightleftarrows Na^+ + \ominus \end{array} \right. & \\
\hline
\multicolumn{2}{l}{H_2O + Na \rightleftarrows OH^- + Na^+ + {}^1/_2 H_2}
\end{array}
\qquad
\begin{array}{ll}
\text{I}\ \{ & Na \rightleftarrows Na^+ + \ominus \\
\text{II} \left\{ \begin{array}{l} \ominus + \oplus \rightleftarrows {}^1/_2 H_2 \\ H_2O \rightleftarrows OH^- + \oplus \end{array} \right. & \\
\hline
\multicolumn{2}{l}{Na + H_2O \rightleftarrows Na^+ + OH^- + {}^1/_2 H_2}
\end{array}$$

Die Gesamtreaktion ist beide Male dieselbe, und damit ist auch die Potentialdifferenz der als protolytische Reaktion aufgefassten Umsetzung gleich dem Potentialgefälle des als elektrolytische Reaktion betrachteten Vorgangs. Letzteres beträgt für die Einheiten der Konzentration von Na^+ und OH^-, für 18° und für Wasserstoff von 1 Atm. Druck 2·71 (ε_I) $-$0·82 (ε_{II}) $=$ 1·89 Volt. Damit ergibt sich das Normal-Aciditätspotential des Teilvorganges II der protolytischen Reaktion aus der Beziehung $\varepsilon_{H_2O} - \varepsilon_{II} = -0{\cdot}41 - \varepsilon_{II} = 1{\cdot}89$ zu $\varepsilon_{II} = -0{\cdot}41 - 1{\cdot}89 = -2{\cdot}30$ Volt. ε_{II} bezieht sich dabei auf den Vorgang II: $Na^+ + {}^1/_2 H_2 \leftrightarrows Na + \oplus$, die Kombination der beiden oben

durch eine Klammer als II zusammengefassten Teilreaktionen der protolytischen Umsetzung.

In derselben Weise kann man auch für andere Metalle die zugehörigen Aciditätspotentiale ableiten. Eine Reihe solcher Potentiale sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

$$\begin{array}{llll}
Hg^{++} + & H_2 \rightleftarrows Hg + 2\oplus & + 1{\cdot}27 & \text{Volt} \\
Ag^{+} + & {}^1/_2 H_2 \rightleftarrows Ag + \oplus & + 1{\cdot}22 & ,, \\
Cu^{++} + & H_2 \rightleftarrows Cu + 2\oplus & + 0{\cdot}76 & ,, \\
Pb^{++} + & H_2 \rightleftarrows Pb + 2\oplus & + 0{\cdot}28 & ,, \\
Fe^{++} + & H_2 \rightleftarrows Fe + 2\oplus & - 0{\cdot}03 & ,, \\
Zn^{++} + & H_2 \rightleftarrows Zn + 2\oplus & - 0{\cdot}35 & ,, \\
Na^{+} + & {}^1/_2 H_2 \rightleftarrows Na + \oplus & - 2{\cdot}30 & ,,
\end{array}$$

Vergleichen wir diese Potentialwerte mit denen der Spannungsreihe der Säuren und Basen, so ersehen wir sofort, dass von den hier angegebenen Metallen nur Blei, Eisen, Zink und Natrium aus wässerigen Lösungen starker Säuren Wasserstoff entwickeln können, da nur deren Normalpotentiale unter dem des Systems $H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + \oplus$ liegen, also nur diese Metalle befähigt sind, vom H_3O^+ Protonen aufzunehmen. Quecksilber, Silber und Kupfer, deren Potentiale grösser als 0·41 Volt sind, sind dazu nicht imstande. Aus Essigsäure vermag nach der Lage der Potentiale auch das Blei, aus Borsäure auch das Eisen, aus Wasser schliesslich sogar noch das Zink keinen Wasserstoff mehr frei zu machen (bei den Einheiten der Konzentration der beteiligten Stoffe); nur das Natrium als stärkste Base unter den angegebenen Metallen ist dazu noch befähigt.

Zusammenfassung.

Als Mass für die Acidität und Basizität — das Bestreben zur Protonenabgabe und -aufnahme — von Säure—Base-Systemen werden experimentell leicht messbare Aciditätspotentiale vorgeschlagen, welche den Reduktionspotentialen von Redoxsystemen vollkommen analog sind. Mit ihrer Hilfe wird eine Spannungsreihe der Säuren und Basen aufgestellt, die — wie an zahlreichen Beispielen erläutert wird — alle entsprechenden Vorzüge der Redoxspannungsreihe besitzt und direkt die freie Energie aller enthaltenen Reaktions-Kombinationen zu entnehmen gestattet.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Anorg. Abt.

Zur Theorie der unterkühlten festen Lösungen.

Von

S. Konobejewski.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 9. 34.)

Auf Grund der Unterkühlungstheorie werden die Stabilitätsbedingungen der festen Lösungen, sowie einige Fragen des Ausscheidungsprozesses (Vorbereitungsstadium bei der Ausscheidung, orientierte Ausscheidung) diskutiert.

Durch die zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre, die teilweise in Moskau ausgeführt wurden[1]), wurde festgestellt, dass der Zerfall der festen Lösungen durch die Anwesenheit von elastischen Spannungen (Restspannungen) in hohem Masse beschleunigt wird. Wenn das Material nach dem plastischen Verformen geglüht wird, stellt sich schneller als sonst Gleichgewicht ein. Die wirkliche Löslichkeit von festen binären Lösungen konnte nach dieser Methode genau bestimmt werden, und es ergibt sich, dass viele feste Lösungen, welche durch langsame Abkühlung hergestellt und dann sehr langem Glühen unterworfen wurden, sich nicht im Gleichgewicht befinden. Lange thermische Behandlung allein reicht nicht aus, um den Unterkühlungszustand völlig zu beseitigen.

Die scheinbar lange Zeit andauernde Unveränderlichkeit des Zustandes der Legierungen kann auf zweifache Weise erklärt werden. Man kann zuerst annehmen, dass der unterkühlte Zustand labil ist und sein Bestehen nur als Folge des sehr langsam verlaufenden Prozesses der Kristallisation zu verstehen ist. Zweitens kann man auch behaupten, dass der Zustand der unterkühlten festen Lösung metastabil ist und durch das Fehlen von gewissen Einflüssen lange existieren kann. Es ist nicht zu schwer, die Richtigkeit dieser letzten Vorstellung zu beweisen.

---

[1]) Konobejewski, S. und Selisski, J., Physik. Z. Sow. Un. **4** (1933) 459. Konobejewski, S. und Tarassowa, W., Physik. Z. Sow. Un. **4** (1933) 571. Über die Löslichkeitsgrenze der Phase in der *Cu—Sn*-Legierung. Physik. Z. Sow. Un. **5** (1934) 848. Sacharowa, M., Der Einfluss der Deformation auf den Zerfall der festen Lösung von *Cu* in *Al* (unveröffentlicht). Sacharowa, M. und Tschikin, W., Der isothermische Zerfall der *Mg—Al*-festen Lösung (unveröffentlicht). Konobejewski, S. und Gorjanow, F., Der Einfluss der plastischen Deformation auf den Zerfall des Austenits in dem Manganstahl (unveröffentlicht).

Von diesem Standpunkt ausgehend, befindet sich die unterkühlte bzw. übersättigte feste Lösung in einem Zustand, der einem bedingten energetischen Minimum der freien Energie entspricht. Im folgenden wird ein Versuch gemacht, die Stabilität der unterkühlten Systeme sowohl beim Fehlen als auch in Anwesenheit der dispersen Ausscheidungsphase zu diskutieren. Man kann erwarten, dass auf Grund der Unterkühlungstheorie der Mechanismus der Ausscheidung klarer sein wird, und dies verspricht die Erscheinungen der Vergütung in ihren Einzelheiten uns etwas verständlicher zu machen.

Die Grundzüge der Theorie der Unterkühlungserscheinungen wurden von Gibbs[1]) aufgestellt, und in Anwendung auf die Lösungen in den Arbeiten von Jones und Partington[2]), H. Freundlich[3]), Volmer und Mitarbeitern[4]), sowie neuerdings von Yap, Chu-Phay[5]) entwickelt[6]). Gibbs zeigte nämlich, dass beim Entstehen einer neuen Phase im Innern der homogenen Mutterphase die Arbeit geleistet werden muss, gleich

$$W = {}^1/_3 F\sigma = {}^4/_3 \pi r^2 \sigma \tag{1}$$

wo F die Oberfläche des kleinen Tropfens der neuen Phase mit dem Radius r ist und σ die Oberflächenspannung. Berücksichtigen wir noch eine Formel von W. Thomson-Freundlich, welche den minimalen Radius der Teilchen r bestimmt, die im Gleichgewicht mit der übersättigten Lösung von der Konzentration S stehen:

$$RT \ln \frac{S}{S_\infty} = \frac{2M\sigma}{\varrho r} \tag{2}$$

Hier ist S_∞ die „wahre" Löslichkeit, d. h. die Konzentration der gesättigten festen Lösung in Anwesenheit von grossen Kristallen der Ausscheidungsphase, M Molekulargewicht, ϱ Dichte, R Gaskonstante, dann kommen wir zur Gleichung:

$$W = \frac{16\pi M^2 \sigma^3}{3R^2T^2\varrho^2(\ln S/S_\infty)^2} \tag{3}$$

Diese Gleichung gibt die Arbeit des Entstehens solcher Teilchen wieder, die zum weiteren Wachsen in der Lösung fähig sind, und

---

1) Thermodynamische Studien, S. 376 u. a. 2) Jones, W. J. und Partington, J. R., Z. physik. Chem. **88** (1914) 291. Philos. Mag. **29** (1915) 35. 3) Freundlich, H., Kapillarchemie **1923**, S. 440 und folgende. 4) Volmer, M. und Weber, A., Z. physik. Chem. **119** (1926) 227. Volmer, M. und Schultze, W., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 1. 5) Yap, Chu-Phay, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **1932** (Oktober) 289. Philos. Mag. **16** (1933) 80. 6) Eine Unterkühlungstheorie auf ganz anderer Grundlage wurde auch von G. Tammann entwickelt.

gibt nach GIBBS-VOLMER die Stabilität der unterkühlten Mutterphase an. Die Zahl der neugebildeten Kristallite muss dem Ausdruck

$$e^{-W/kT} = e^{-W'/k(T_0 - \Delta T)\Delta T^2} \tag{4}$$

proportional sein, was leicht verständlich ist, wenn man das BOLTZMANNsche Prinzip und die Gleichung von JONES und PARTINGTON

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{2M\sigma}{Q\varrho r} \tag{5}$$

berücksichtigt, welch letztere nach dem Integrieren der VAN 'T HOFFschen Isochore

$$\frac{1}{S}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -\frac{Q}{RT^2} \tag{6}$$

unter der Bedingung (2) abgeleitet werden kann.

Die Gleichung (4) gibt ziemlich richtig die beobachtete Vergrösserung der Zahl der Kristallisationskeime wieder, durch sie lässt sich aber nicht die weitere Unterdrückung der Kristallkeimbildung beim Sinken der Temperatur (G. TAMMANN) erklären.

Bei Anwesenheit der zweiten, bei niedriger Temperatur stabilen Kristallart, verschwindet die Stabilität der unterkühlten Phase: so muss z. B. die übersättigte feste Lösung, die sich mit den Kristallen der Ausscheidungsphase berührt, weiter zerfallen, wobei ihre Konzentration sich allmählich bis zu einem Endwert ändert, welcher dem tatsächlich stabilen Gleichgewicht entspricht. Unter dem letzteren versteht man das Gleichgewicht zwischen der festen Lösung und den grossen Kristallen der Ausscheidungsphase.

Die Erfahrung lehrt uns aber, dass auch die übersättigten festen Lösungen in zahlreichen Fällen eine gewisse Stabilität besitzen können und das Weiterwachsen der Kristalle einer bei höherer Temperatur ausgeschiedenen Phase trotz der niedrigen Temperatur ausbleibt. Auch dann, wenn die Umwandlung trotz niedriger Temperatur wirklich stattfindet, verläuft der Ausscheidungsprozess derart, dass die einzelnen homogenen Gebiete der übersättigten festen Lösung, oder die einzelnen Kristallite derselben unter Bildung einer grossen Anzahl von Ausscheidungskristallen spontan zerfallen. Dies beobachtet man bei röntgenographischen Untersuchungen bei der sogenannten „zweiphasigen" Umwandlung, wenn auf der Röntgenaufnahme die Linien der zerfallenen und der unzerfallenen übersättigten Lösung gemeinsam sichtbar sind[1]). Aber die Anwesenheit von grossen Kristalliten übt

[1]) AGEEW, N., HANSEN, M. und SACHS, G., Z. Physik **66** (1930) 390. KONOBEJEWSKI, S. und TARASSOWA, W., loc. cit. SMITH und LINDLIEF, Am. Inst. Mining Met. Engrs. Tech. Pub. **493** (1933).

keinen Einfluss aus und ändert nichts in diesem Bild der homogenen Keimbildung.

Es entsteht nun die Frage, ob der beschriebene Vorgang der Ausscheidung bei niedrigen Temperaturen vollständig stattfindet, d. h., ob die feste Lösung nach dem homogenen Zerfall als nicht-übersättigt betrachtet werden kann. Im allgemeinen hängt das von der Zahl und dadurch auch von der Grösse der ausgeschiedenen Kristallite ab. Wenn die Keimzahl gross ist, also bei hochdisperser Ausscheidung, wird die feste Lösung nach dem Zerfall noch übersättigt sein, und ihr Übersättigungsgrad lässt sich nach (2) berechnen. Diese Gleichung gibt uns in dem Fall, wenn die Konzentration S von dem Radius r der Teilchen nicht abhängt, das unstabile Gleichgewicht zwischen der Lösung und der Ausscheidungsphase an. Bei der sehr grossen Anzahl der Keime ist aber irgendeine Veränderung der Zusammensetzung der Lösung nur auf Kosten der entsprechenden Änderung der Grösse der Keime möglich, und dies führt zu der zweiten Lösung der Gleichung, welche einem stabilen Gleichgewicht entspricht.

Die Keimzahl N hängt von der Konzentration C (im Gewichtsprozenten) und dem Radius r der Teilchen in folgender Weise ab:

$$N = \frac{C' - C}{C_\gamma - C} \cdot \frac{3}{4 \pi r^3 \varrho}, \tag{7}$$

wo C' und C die Konzentrationen vor und nach dem Zerfall sind, C_γ die Konzentration der Ausscheidungsphase ist. Aus (2) und (7) bekommen wir:

$$\ln \frac{C' - {}^4/_3 \pi N r^3 \varrho C_\gamma}{C' - {}^4/_3 \pi N r^3 \varrho C_\gamma - (1 - {}^4/_3 \pi N r^3 \varrho - C' + {}^4/_3 \pi N r^3 \varrho C_\gamma) A_1 / A_2} - \frac{Q}{RT} = \frac{2 M \sigma}{RT \varrho r}. \tag{8}$$

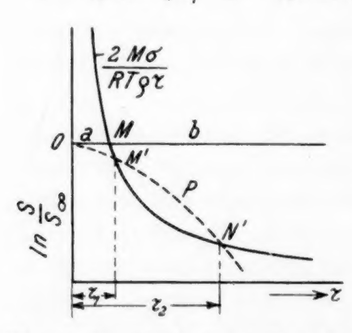


Fig. 1. Graphische Darstellung der Stabilitätsbedingungen bei der Bildung einer hochdispersen Ausscheidungsphase aus der festen Lösung.

Auf der Fig. 1 ist dies graphisch dargestellt. Die rechte Seite der Gleichung als Funktion von r aufgetragen, ist eine Hyperbel, deren Form durch den Parameter T bedingt ist. Die linke Seite verwandelt sich bei einem kleinen Wert von N in eine Gerade und hat nur einen Schnittpunkt mit der ersten Kurve. Wird dagegen die Zahl der Keime sehr gross, so entsteht auch noch ein zweiter Schnittpunkt zwischen zwei dieser Kurven, da die Kurve, die der linken Seite der

Gleichung wiedergibt, zur Abszissenachse mit ihrer konkaven Seite zugewendet ist.

Auf der Zeichnung (Fig. 1) gibt es drei verschiedene Gebiete. OM' repräsentiert das Unstabilitätsgebiet der Ausscheidungsphase. Der Punkt r_1 der Abszissenachse entspricht dem kritischen minimalen Wert des Keimradius. Die Keime, deren Grösse kleiner als r_1 ist, lösen sich in dem Gitter der Mutterphase wieder auf. $M'PN'$ stellt dagegen das Kristallisationsgebiet der Ausscheidungsphase dar: innerhalb dieses Gebietes wachsen die Kriställchen, bis sie einen Punkt r_2 erreichen. Dann hört das Wachstum auf, weil das dritte Gebiet rechts von $M'PN'$ wiederum das Auflösungsgebiet ist. Der Punkt N' entspricht also einem stabilen Gleichgewicht zwischen der übersättigten festen Lösung und den Kristalliten der Ausscheidungsphase. Die Stabilität ist durch die Voraussetzung bedingt, dass die Zahl der Keime unverändert bleibt, was bei niedriger Temperatur tatsächlich stattfindet, und dass alle Kriställchen ihrer Grösse nach nicht stark von dem mittleren Wert r_2 abweichen. Dann wird das System, deren Zustand durch den Punkt N' wiedergegeben ist, eine gewisse Stabilität besitzen und kann lange Zeit unverändert bestehen.

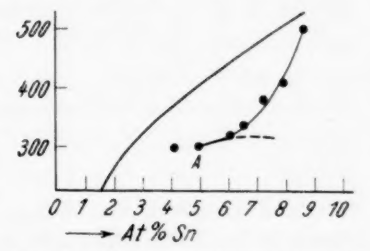


Fig. 2. Die „wahre" und die experimentell gefundene Löslichkeitsgrenze der α-festen Lösung in der Legierung *Cu—Sn*. Die punktierte Kurve stellt einen theoretisch berechneten Gang der Löslichkeitsgrenze bei konstantem Wert der Keimzahl (keine Koagulation) dar (nach S. Konobejewski und W. Tarassowa).

Solche Erscheinung wird tatsächlich beobachtet. Wie von W. Tarassowa und dem Verfasser gezeigt wurde[1]), zerfällt die feste Lösung von *Sn* in *Cu* beim Glühen des verformten Materials im Temperaturintervall von 300° bis 400° C, wobei seine Konzentration sich bis zu einem Wert verkleinert, der die wirkliche Löslichkeitsgrenze um 2 bis 3 Atomproz. *Sn* übertrifft (Fig. 2). Diese bleibende Übersättigung ist eine notwendige Folge der hochdispersen Ausscheidung der $\delta(\gamma)$-Phase.

Zu ähnlichen Ergebnissen führt der eutektoidische Zerfall der deformierten Proben der Manganstähle (10% *Mn*, 1% *C*). Hier zeigt sich auch, dass beim Glühen im Temperaturbereich von 400° bis 500°

[1]) Tarassowa, W. und Konobejewski, S., loc. cit.

die Verkleinerung der Gitterkonstante des Austenits in zwei Stufen erfolgt. Nach der längeren oder kürzeren Dauer des Glühens, deren Länge von der Temperatur abhängt (latente Periode), ändert sich sprunghaft die Gitterkonstante im Laufe weniger Minuten um einige Tausendstel Å, was einer „spontanen" hochdispersen Neubildung von Ferrit-Cementitkristallen entspricht. Im weiteren wird nur eine sehr langsam verlaufende Veränderung der Gitterkonstante beobachtet, welche auf einen dauernden Diffusionsprozess mit der Koagulation der Keime verbunden hinweist[1]) (Fig. 3).

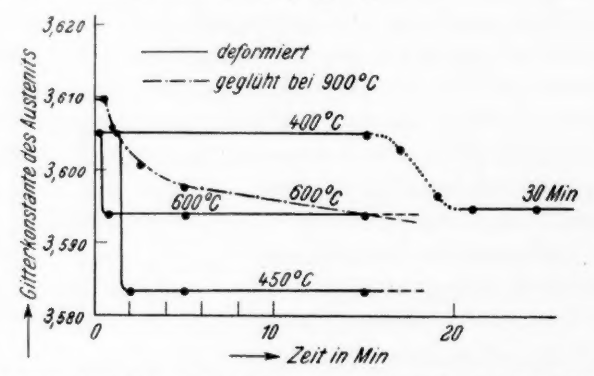


Fig. 3. Die kinetischen Kurven bei isothermem eutektoidischen Zerfall der Austenitkristalle in dem Manganstahl. Auf der Ordinate ist die Gitterkonstante des Austenits aufgetragen (nach S. Konobejewski und F. Gorjanow).

Bei der Ausscheidung von *Si* aus der festen Lösung *Al—Si* tritt diese Erscheinung wieder auf. Der Grad der nach der ersten Stufe der Ausscheidung bleibenden Übersättigung ist von der Temperatur des Glühens abhängig und verkleinert sich bei ihrer Erhöhung.

Das Vorbereitungsstadium bei der Ausscheidung.

Was die Konzentrationsänderungen, die notwendigerweise mit dem Zerfall der festen Lösung verbunden sind, betrifft, so sind hier drei Standpunkte möglich.

1. Die Konzentrationsströme fliessen im selben Augenblick der Keimkristallisation, und der Keim wächst von einem Molekül durch aufeinander folgendes Zukommen von einzelnen Molekülen zum ersten.

2. Die Gitterumwandlung erfolgt vorher und wird von einer nachfolgenden Konzentrationsverteilung begleitet.

[1]) Konobejewski, S. und Gorjanow, T., loc. cit.

3. Die Konzentrationsverteilung der Komponenten im Gitter der festen Lösung ist ein primärer Vorgang und stellt die notwendige Bedingung für eine Gitterumwandlung, also für die Ausscheidung, dar.

Die erste von den drei Ansichten stösst auf die Schwierigkeit, dass das einzelne Molekül oder eine kleine Anzahl von ihnen eine so hohe Energie besitzen müssen, dass sie völlig unstabil werden.

Die zweite kann im allgemeinen keine kristallographisch-geometrischen Gründe für die strukturellen Veränderungen bei der Gitterumformung angeben.

Die dritte scheint mir wahrscheinlicher zu sein, sie muss nur die vorhergehende Konzentrationsverteilung („up-hill“ Diffusion) auf Grund irgendeines physikalisch-chemischen Prinzips erklären. Im weiteren wird ein Versuch gemacht, diese Konzentrationsänderung statistisch zu erklären, und zwar mit Hilfe der Fluktuationstheorie.

Denken wir uns eine Lösung der Komponente B in A. Wird die Lösung verdünnt, so kann man für die Atome B die Statistik der Gase anwenden. Nehmen wir zuerst an, dass für die Atome B die Gesetze der idealen Gase gelten, so dass die Wahrscheinlichkeit W dafür, dass ein Atom B in das Volumen V kommt, von der Zahl der anderen Atome in diesem Volumen unabhängig ist. Sei die mittlere Zahl der Atome B in dem Volumen V gleich ν, die augenblickliche Zahl in demselben n, so ist die Wahrscheinlichkeit

$$W = \frac{(\nu/n)^n e^{n-\nu}}{\sqrt{2\pi n}}. \tag{9}$$

Diese Funktion ist normiert. Verlangt man, dass die Fluktuationsdichte einen gegebenen Wert annimmt:

$$\frac{n-\nu}{\nu} = \frac{S_\gamma - S}{S} = \delta, \tag{10}$$

so kann man aus der Gleichung:

$$\frac{\nu}{N} = \frac{(\nu/n)^n e^{n-\nu}}{\sqrt{2\pi n}} = \frac{e^{\nu\delta}}{(1+\delta)^{\nu(1+\delta)}\sqrt{2\pi\nu(1+\delta)}}, \tag{11}$$

wo N die Gramm-Molekülzahl $(6{\cdot}06 \cdot 10^{23})$ bedeutet, das maximale Volumen V, durch ν bestimmt, berechnen, innerhalb dessen man eine Fluktuation von der gegebenen Dichte δ erwarten kann. Die gesamte Masse unserer Lösung nehmen wir gleich $1/S$ Mol.

Die Gleichung (11) ist graphisch auswertbar und kann mit der Erfahrung verglichen werden. Als Beispiel wollen wir den Fall der γ-Ausscheidung aus der α-festen Lösung der $Cu-Sn$-Legierung wählen.

Hier ist $\delta = 1{\cdot}21$. Nach Logarithmieren kommen wir zur Gleichung:

$$3/2 \log \nu = 23{\cdot}212 - 0{\cdot}236\ \nu$$

und $\nu = 86$ Atomen von *Sn*,

was der Atomzahl der festen Lösung:

$$86/0{\cdot}085 = 1036$$

oder 259 Elementarzellen entspricht. Ist das Gebiet kubisch, so beträgt die Kantenlänge dieses Kubus:

$$23{\cdot}3\ \text{Å}.$$

Nimmt man es als sphärisch, so ergibt sich für den Radius der Sphäre

$$r = 0{\cdot}144 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}.$$

Reicht nun der Grad der Übersättigung aus, damit solch grosse Kristalle in der festen Lösung existieren können ohne sich aufzulösen, so bildet sich im Innern der Mutterphase ein Kristallkeim, also tritt die spontane Kristallisation auf. Ist dagegen r kleiner als der kritische Radius r_1, so führen die Ansammlungen der Atome B von der stöchiometrischen Konzentration nicht zur Kristallisation.

Mit Hilfe der im ersten Paragraph angegebenen Rechnungen kann man zeigen, dass der kritische Radius für den Fall der Ausscheidung der $\delta(\gamma)$-Phase aus der festen Lösung von *Sn* in *Cu* in dem Temperaturbereich 400° bis 500°, wo die Beweglichkeit der Atome sich bemerkbar macht, von der Grösse etwa $1{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ ist, also kann keine Ausscheidung bei diesen Temperaturen stattfinden. Dies stimmt gut mit der Erfahrung überein und erklärt die Tatsache, warum in der durch langsame Abkühlung hergestellten Legierung mit mehr als 5 Atomproz. *Sn* trotz dauerndem Glühen kein Zerfall stattfindet, obwohl sie sich sicher im übersättigten Zustand befindet.

Die angeführten Vorstellungen über den Zustand der festen Lösung vor dem Zerfall sind weiter zu vervollständigen. Die Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines Atoms in das Gebiet erhöhter Konzentration muss nicht unabhängig von der Zahl der in diesem Gebiet schon vorhandenen Partikel sein. Die Theorie von SMOLUCHOWSKI[1]) gibt in diesem Fall für die Wahrscheinlichkeit W den Ausdruck:

$$W(1/\varrho)\, d(1/\varrho) = C e^{-2hm\Phi}\, d(1/\varrho), \tag{12}$$

wo $1/2hm = kT/\nu$ ist, m Atomgewicht, Φ die Änderung der freien Energie bei einer Fluktuation von der Dichte ϱ. Geht nun $\Phi(1/\varrho)$

[1]) SMOLUCHOWSKI, M. V., Ann. Physik **1908**, 25.

bei $\varrho = \varrho_0$ durch ein Maximum, so müssen die Ansammlungen der Atome B mit der Dichte $\varrho > \varrho_0$ im Mittel öfter auftreten, als solche mit etwas kleineren Dichten. Dies führt zu den lokalen Anhäufungen der Atome der gelösten Komponenten, welche eine gewisse, und zwar dynamische Stabilität besitzen. Der Durchgang der Funktion Φ durch ein Maximum ist tatsächlich eine wohlbekannte Eigenschaft der freien Energie der binären festen Lösungen mit der begrenzten Löslichkeit der Komponenten (siehe Fig. 4). Die angeführten Ansichten haben eine augenscheinliche Ähnlichkeit mit den üblichen Vorstellungen über das Wesen des sogenannten „Zwischenzustandes", welcher von vielen Forschern als ein Vorbereitungsstadium der Ausscheidung beschrieben wurde und die wesentlichen Veränderungen der Eigenschaften der Legierungen in dem Vergütungsprozess hervorruft[1]).

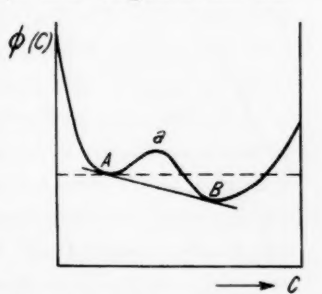


Fig. 4. Freie Energie (thermodynamisches Potential) einer Legierung mit zwei festen Lösungen A und B, als Funktion von der Konzentration C.

Wollen wir jetzt zurückkommen auf die Frage nach der Vergrösserung der Stabilität der Lösungen bei niedrigen Temperaturen. Die allgemeine Ursache dieser Erscheinung liegt in der erhöhten Zähigkeit der Mitte beim Sinken der Temperatur. Wie leicht zu beweisen ist, muss die verkleinerte Beweglichkeit der Atome nicht nur die Geschwindigkeit der Umwandlung verzögern, sondern auf die Stabilitätsbedingungen der Lösung wirken. Dies geschieht derart, dass infolge des grossen Widerstandes der Mitte in bezug auf die Konzentrationsströme, letztere nur auf Kosten eines grossen Gradienten der Konzentration fliessen können. Jede zufällige Anhäufung der Atome B muss sich daher notwendigerweise mit einer Zone der verdünnten Lösung umgeben, was diese Ansammlungen wenig wahrscheinlich macht und ungünstige Bedingungen für das Bestehen der Keime in der festen Lösung ergibt.

Orientierte Ausscheidung.

Bei der Bildung einer neuen festen Phase im Innern der Kristalle der Mutterphase tritt diese oft in der gesetzmässigen Form (Nadeln, Platten) und Anordnung auf. Das unter dem Mikroskop beobachtete

[1]) Siehe z. B. DEHLINGER, U., Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10** (1931) 325.

eigenartige Bild heisst Widmanstättenstruktur. Wie besonders MEHL und seine Mitarbeiter hervorgehoben haben[1]), wird das Gitter der ausgeschiedenen Phase zu dem Gitter der Mutterphase so orientiert, dass die „ähnlichen" Netzebenen beider Kristallarten zueinander parallel stehen. Bei solcher Orientierung wird die Verzerrung beider Gitter am geringsten sein und die potentielle Energie der Grenze wird ein Minimum sein. Mit vollem Recht konnte man die Energie des Kontaktes zu der Oberflächenenergie der Ausscheidungskristalle addieren und das Ergebnis lässt sich so ausdrücken, dass bei dem Entstehen einer neuen Kristallart im Innern der Mutterphase solche Orientierungen auftreten, die der minimalen Oberflächenenergie des kristallisierenden Stoffes entsprechen. Dies ist genau dasselbe Prinzip, welches bekannterweise die Gestalt der Kristalle bei ihrer Kristallisierung aus der Mutterlauge bestimmt. Die eigenartigen Bedingungen der Kristallisation in dem anisotropen Medium ändern das Ergebnis nur insofern, dass nicht nur die Form sondern auch die Orientierung von den vektoriellen Eigenschaften des Mediums abhängig wird.

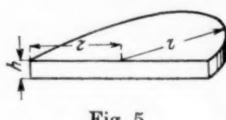


Fig. 5.

Denken wir uns einen kristallinen Stoff mit nur zwei verschiedenen Kapillaritätskonstanten, die eine σ_1 sei sehr klein, entsprechend einer Fläche, speziell orientiert in bezug auf irgendeine Kristallfläche der Mutterkristalle. In allen übrigen Richtungen sei die Kapillaritätskonstante dieselbe und gleich $\sigma_2 \gg \sigma_1$. Die Wachstumsform (Habitus) eines solchen Kristalles muss eine runde Platte sein (Fig. 5), deren Höhe und Breite man nach dem WULFschen Satz[2]) aus dem Verhältnis zu entnehmen sei:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{2r}{h}. \tag{13}$$

Die THOMSONsche Gleichung ist für den Fall der plattenförmigen Keime leicht umzuformen, und man bekommt:

$$RT \ln \frac{S}{S_\infty} = \frac{2M\sigma_1}{\varrho h} + \frac{M\sigma_2}{\varrho r} = \frac{2M\sigma_2}{\varrho r}. \tag{14}$$

Die Gleichung (1) schreibt man jetzt so:

$$W' = {}^1/_3(2\pi r^2\sigma_1 + 2\pi r h \sigma_2) = 2\pi r^2 \sigma_1. \tag{15}$$

---

[1]) MEHL, A. F., BARRET, CH. S., MEHL und MARZKE, MEHL, BARRET und RHINES, Trans. Amer. J. M. E. Inst. Met. Div. **1931—1932**. [2]) WULF, G. W., Zur Frage nach der Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit der Kristallflächen. Warsowie **1895**, 108 (russ.).

Nach den einfachen Rechnungen ergibt sich:

$$W' = \frac{8\pi M^2 \sigma_1 \sigma_2^2}{R^2 T^2 \varrho^2 (\ln S/S_\infty)^2}. \tag{16}$$

was von der früher erhaltenen Formel

$$W = \frac{16\pi M^2 \sigma^3}{3 R^2 T^2 \varrho^2 (\ln S/S_\infty)^2} \tag{3}$$

ausser den numerischen Koeffizienten nur dadurch abweicht, dass statt σ^3 hier das Produkt $\sigma_1 \sigma_2^2$ steht. Die Stabilität der festen Lösung wird also in bezug auf die orientierte Ausscheidung in dem Verhältnis:

$$3\sigma_1 / 2\sigma_2$$

kleiner als bei der unorientierten sphäroidischen Ausscheidung. Daher müssen die ersten ausgeschiedenen Kristalle beim Zerfall der festen Lösung bei isothermischem Glühen orientiert sein. Je weiter diese ersten Kriställchen wachsen, um so kleiner wird der Übersättigungsgrad der Lösung, so dass keine neuen Keime ausser den günstig orientierten in der Lösung ausscheiden können. So entstehen die gesetzmässigen Formen der Widmanstättenstrukturen.

Da die Aufgabe der gemeinsamen Orientierung der Netzebenen beider Gitter, welche die minimale Verzerrung herrufen, keineswegs eindeutig zu lösen ist, so können nicht nur eine, sondern z. B. zwei verschiedene Orientierungen auftreten, was nach den Angaben von Mehl in manchen Fällen tatsächlich stattfindet, insbesondere wenn die Ausscheidung schnell und ohne besondere Vorsichtsmassregeln vorgenommen wurde.

Forschungs-Institut für Physik der Moskauer Universität.
2. Juli 1934.

Über ein neues Mikrovolumenometer.

Von

Heinrich Hauptmann und Gustav E. R. Schulze.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 8. 34.)

Es wird ein Volumenometer beschrieben, mit dem die Dichte an 0·01 cm³ eines Stoffes auf 1% genau bestimmt werden kann.

Bei kristallstrukturellen Untersuchungen wird häufig die Aufgabe gestellt, die Dichte eines Stoffes an sehr kleinen Mengen zu bestimmen. An die Genauigkeit werden dabei keine grossen Anforderungen gestellt; mit einem auf 1% genauen Dichtewert lässt sich z. B. noch eine Molekülzahl pro Zelle von $Z = 24$ sicher bestimmen. Die Schwebemethode ist bei Stoffen mit einer Dichte $d < 4{\cdot}2$, d. h. vor allem bei den meisten Metallen und Metallegierungen, nicht anwendbar. Bei sehr kleinen, pulverförmigen Substanzmengen macht das Pyknometerverfahren Schwierigkeiten, so dass es nahe liegt, eine volumenometrische Methode heranzuziehen. Indessen sind die bekannten Verfahren[1]) für Mikrobestimmungen nicht geeignet; auch das von ZEHNDER[2]) setzt noch grössere Substanzmengen voraus und ist überdies ziemlich umständlich. Es soll daher im folgenden ein einfacher Apparat beschrieben werden, mit dem die Dichte an 0·01 cm³ eines Stoffes mit einer Genauigkeit von 1% bestimmt werden kann. Der Gedanke zu dieser Ausführungsform geht auf den einen von uns (H.) zurück, der aber durch äussere Umstände an der Durchführung des Planes verhindert wurde, so dass der andere den Apparat diesem Plane gemäss konstruierte und ausprobierte.

Die volumenometrische Dichtebestimmung beruht bekanntlich auf einer Volumenmessung mittels des idealen Gasgesetzes: Man bringt eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz in ein bekanntes, gaserfülltes Volumen v_1 bei bekanntem Druck p_1 und kom-

---

[1]) KOHLRAUSCH, F., Lehrb. d. prakt. Physik. 16. Aufl. Leipzig 1930. S. 75. Ferner: SAPPER, A., Z. anorg. allg. Chem. **203** (1932) 307, dessen sehr genau arbeitendes Verfahren auch nur bis zu Stoffmengen von 1·5 cm³ herab anwendbar ist.
[2]) ZEHNDER, L., Ann. Physik **10** (1903) 40.

primiert isotherm mit dem Druck p_2 auf das Volumen v_2. Dann ist das gesuchte Volumen der Substanz:

$$v_0 = \frac{v_2 p_2 - v_1 p_1}{p_2 - p_1}.$$

Leider ist diese Beziehung gegen geringe Fehler in den zu messenden Grössen sehr empfindlich. Ein Fehler von 1 $^0/_{00}$ in einer Druck- oder Volumenablesung bewirkt z. B. einen Fehler von 1 % in der Dichte, wenn man in einem Apparat mit weiter unten angegebenen Abmessungen Substanzmengen von 0·01 bis 0·02 cm³ benutzt. Bei der

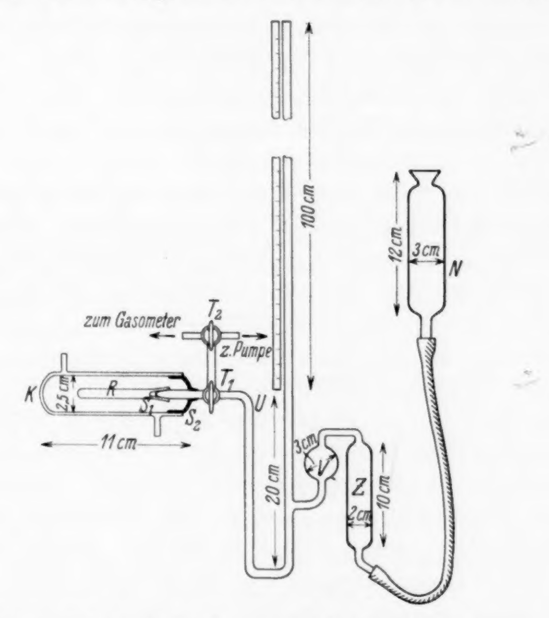


Fig. 1. Schematische Gesamtansicht der Apparatur.

Druckbestimmung ist eine Genauigkeit von $1^0/_{00}$ ohne Schwierigkeit zu erreichen, bei der Volumenmessung jedoch ist grosse Sorgfalt notwendig, weil die Längen auf 0·02 mm, die Volumina des Meniskus auf 10 % genau ermittelt werden müssen. Die Temperaturschwankungen dürfen 0·1° bis 0·2° nicht überschreiten.

Fig. 1 zeigt eine Gesamtansicht des Apparates. Er besteht aus einem U-förmigen, 2 mm weiten Kapillarrohr U; der eine Schenkel ist sehr verlängert, der andere rechtwinklig abgebogen und mit einem Schliff S_1 versehen, auf den das zur Aufnahme der Substanz bestimmte, einseitig geschlossene Röhrchen R aufgepasst wird. Dieses

Röhrchen, das genau kalibrisch ist und eine 2 cm lange, in Volumen geeichte Millimeterteilung trägt, besteht aus 2 mm weitem Hartglasrohr mit kleinem Ausdehnungskoeffizienten; seine Abmessungen sind im übrigen aus Fig. 2 zu ersehen. In dem U-Rohr sitzt kurz vor dem Schliff S_2 ein Drei-Wege-Hahn T_1, der gestattet, R wahlweise mit U oder einem zweiten Drei-Wege-Hahn T_2 zu verbinden. Die beiden freien Stutzen von T_2 führen zu einer Pumpe bzw. zu einem Gasometer. Zwischen T_1 und S_1 befindet sich ein zweiter Schliff S_2 zum Aufsetzen des Kühlers K. Der verlängerte Schenkel des U-Rohres hat dicht an seinem unteren Ende eine Abzweigung, die zu einer als Quecksilber-Vorratsgefäss V dienenden Kugel führt. Von dort geht es durch ein kurzes Rohr zu einem zylinderförmigen Gefäss Z, das durch einen Gummischlauch mit dem Niveaugefäss N verbunden ist.

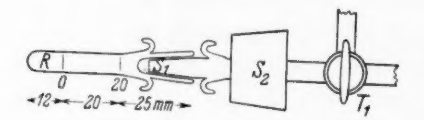


Fig. 2. Substanzröhrchen R.

Um den Apparat betriebsbereit zu machen, hat man folgendermassen zu verfahren: Nach gründlicher Reinigung (Fettspuren!) und Trocknung der Apparatur füllt man durch das obere Ende des langen Schenkels von U so viel Quecksilber ein, bis das Vorratsgefäss V fast gefüllt ist. Dann gibt man auch in das Niveaugefäss Quecksilber. Der Luftpuffer[1]) zwischen V und Z hat den Zweck, das durch den Gummischlauch stets verunreinigte Quecksilber nicht in die eigentliche Apparatur gelangen zu lassen. Nun drückt man das Quecksilber durch Heben des Niveaugefässes bis zum Hahn T_1 vor, und der Apparat ist betriebsbereit.

Zur Ausführung einer Messung wägt man 0·01 bis 0·02 cm³ des zu untersuchenden Stoffes in das Röhrchen R ein, setzt es sorgfältig auf den Schliff S_1 und stülpt den Kühler darüber. Unsere Versuche haben ergeben, dass Kühlung mit stehendem Wasser von Zimmertemperatur ausreichend ist. Dann pumpt man R aus und füllt es aus einem Gasometer mit gründlich getrockneter Luft unter einem Druck, der so bemessen ist, dass das Quecksilber beim Öffnen von T_1 durch den

[1]) Um die Luftmenge bequem verändern zu können, kann man einen Drei-Wege-Hahn zwischen V und Z anbringen, jedoch ist dies nicht nötig.

äusseren Luftdruck gerade bis zum Anfang der Teilung von *R* vorgedrückt wird. (Bei unserer Apparatur beträgt dieser Druck etwa 250 mm *Hg*-Säule.) Nunmehr wird eine Reihe zusammengehöriger Druck- und Volumenwerte gemessen. Die Ablesung des Druckes geschieht mittels eines senkrecht verschiebbaren Fernrohres auf einem Holzmassstab. Zur Messung der Volumina dient ein auf einer Zeiss-Schiene parallel zu *R* verschiebbares Fernrohr, das mit einem Okular-Mikrometer versehen ist. Auf diese Weise ist es möglich, die Längen auf etwa 2 Hundertstel Millimeter abzulesen. Besondere Sorgfalt ist auf die Ermittlung der Meniskushöhe zu legen, um dessen Volumen (nach den Tabellen im LANDOLT-BÖRNSTEIN) möglichst genau zu erhalten. Das Volumen des durch das Quecksilber abgesperrten Teiles der Kapillare erhält man dann am einfachsten so, dass man das Volumen bis zum unteren Rand des Meniskus mit Hilfe der geeichten Teilung bestimmt und von diesem Wert das Volumen des Meniskus abzieht. Die Eichung der Teilung der Kapillare *R* erfolgt zweckmässigerweise derart, dass man das Volumen bis zur Nullmarke durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt und dann die weiteren Volumina mittels der Beziehung $p \cdot v =$ const ermittelt. Wollte man die ganze Eichung durch Auswägen vornehmen, so müssten bei der Auswertung der späteren Messungen unübersichtliche Korrekturen für die Kapillardepression angebracht werden.

Zum Schluss seien die Ergebnisse zweier Probebestimmungen angeführt. Tabelle 1 bezieht sich auf eine Dichtemessung an etwa 13 mm³ Quarzpulver. Wie man sieht, schwanken die Einzelwerte nur um etwa 1% gegen den Mittelwert und dieser stimmt mit den besten Literaturwerten $d = 2{\cdot}653$ (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN) auf weniger als 1% überein. Die Indices an den Einzelwerten geben die Nummern der Messungen an, durch deren Kombination die betreffenden Werte

Tabelle 1. Einwaage: 35·8 mg Quarzpulver.

Nr.	*p* mm *Hg*	*v* mm³	*p·v*	Nr.	*p* mm *Hg*	*v* mm³	*p·v*
1	783·0	84·164	65900	5	783·0	84·075	65831
2	1495·0	50·414	75369	6	1397·8	53·077	74192
3	1224·0	58·623	71755	7	1212·5	59·052	71600
4	783·0	84·152	65890				

$s_{12} = 2{\cdot}692$ $s_{34} = 2{\cdot}693$ $s_{46} = 2{\cdot}652$

$s_{13} = 2{\cdot}696$ $s_{56} = 2{\cdot}633$ $s_{25} = 2{\cdot}673$

$s_{24} = 2{\cdot}689$ $s_{57} = 2{\cdot}665$ $s_{35} = 2{\cdot}665$

Mittelwert: $s = 2{\cdot}672$

gewonnen wurden. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse einer Bestimmung an etwa 18 mm³ Kupferdraht, dessen Dichte durch Ausmessen und Wägen eines 54 cm langen Stückes zu 8·85 ermittelt worden war.

Tabelle 2. Einwaage: 163·6 mg Kupferdraht.

Nr.	p mm Hg	v mm³	$p \cdot v$
1	752·0	81·656	61406
2	1616·8	47·889	77427
3	1364·0	53·290	72670
4	1251·3	56·472	70663
5	822·4	76·186	62656

$s_{12} = 8{\cdot}83$	$s_{25} = 8{\cdot}80$
$s_{13} = 8{\cdot}89$	$s_{35} = 8{\cdot}85$
$s_{14} = 8{\cdot}83$	$s_{45} = 8{\cdot}76$
$s_{24} = 8{\cdot}84$	

Mittelwert: $s = 8{\cdot}83$

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. V. M. Goldschmidt, der diese Arbeit durch Ratschläge förderte, möchten wir unsern grössten Dank aussprechen. Bei den Kontrollmessungen unterstützte uns Frl. cand. phys. L. Misch aufs trefflichste, wofür wir ihr bestens danken. Schliesslich gebührt unser Dank dem Leiter der mechanischen Werkstatt des Instituts, Herrn Mechanikermeister H. Albrecht, für die schöne Ausführung der Apparatur.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität.
14. August 1934.

Über Platinschwarz.

Von

G. von Hevesy und T. Somiya.

(Eingegangen am 6. 9. 34.)

Platinschwarz wird im allgemeinen nach den Angaben von Lummer und Kurlbaum durch Elektrolyse einer bleiacetathaltigen salzsauren Platinchloridlösung gewonnen. Es sollte untersucht werden, welche Rolle dem Bleizusatz zukommt. Zu diesem Zwecke wurde der Bleigehalt des Platinschwarzes festgestellt, wobei die Methode der radioaktiven Indikatoren zur Anwendung gelangte. Debye-Scherrer-Aufnahmen an verschiedenen Platinschwarzproben dienten dem Vergleich der Gitterdimensionen sowie der Teilchengrössen. Die Qualität der Platinschwarzniederschläge wurde ferner durch Vergleich ihrer kathodischen Polarisierbarkeit ermittelt.

Zur Darstellung von Platinschwarz, das in einer Wasserstoffelektrode oder für andere Zwecke Verwendung finden soll, wird die Elektrolyse von bleiacetathaltiger Platinchlorwasserstoffsäure empfohlen. Es ergab sich nun die Frage, ob die Gegenwart von Blei in der Lösung die Vorbedingung zur Gewinnung eines guten Platinschwarzes sei und im bejahenden Falle, welche Rolle dem Blei bei der Darstellung des Platinschwarzes zukommt. Um die erste Frage zu beantworten, haben wir sowohl Salzsäurelösungen, die lediglich Platinchlorid enthielten, elektrolysiert, als auch solche, die kleine Mengen von Blei enthielten. Es zeigte sich, dass es nicht gelingt, Platinschwarz durch Elektrolyse einer nur Platin enthaltenden Lösung zu gewinnen. Man erhält vielmehr stets einen grauen oder hellbraunen Niederschlag. Dagegen gelingt die Darstellung von Platinschwarz aus Lösungen, die statt Blei eine entsprechende Menge anderer Schwermetalle enthalten. Nach dieser Feststellung gingen wir dazu über zu untersuchen, ob bei der Elektrolyse der bleihaltigen Lösung Blei in den Niederschlag übertritt, und im bejahenden Falle in welchen Mengen und in welcher Gestalt.

Bestimmung des Bleigehaltes von Platinschwarz.

Da der Nachweis von kleinen Mengen von Blei in Platin ein umständlicher ist, haben wir uns der Methode der radioaktiven Indikatoren bedient. Wir setzten der Platinchloridlösung eine bekannte Menge mit Thorium B indiziertem Bleiacetat zu und bestimmten

den Bleigehalt des Platinschwarzes, das auf Platinelektroden von 1·5·0·7 cm² Oberfläche mit einer Stromdichte von 10 cm² niedergeschlagen wurde, durch Messung der Intensität der α-Strahlung, welche der Niederschlag ausgesandt hat. Die Berechnung der Bleimenge aus der letzteren erfolgte folgendermassen: wir haben aus derselben radioaktiven Bleiacetatlösung, von der wir ein bekanntes Volumen der Platinchloridlösung zugesetzt hatten, nach Zusatz von Salpetersäure und einer weiteren bekannten Menge von inaktivem Bleiacetat (vgl. weiter unten) Bleisuperoxyd ausgefällt und die α-Strahlung dieses Niederschlages mit der des Platinschwarzes verglichen. Wenn nun dafür gesorgt wird, dass die Dicke der Niederschläge die Reichweite der α-Strahlung in diesem Material erreicht, die im Blei = 12·8 μ, in Bleiperoxyd 30·6 μ beträgt, so wird die Aktivität ein einfaches Mass des Bleigehaltes bilden. Bezeichnet man mit S_1 die Aktivität der Platinschwarzelektrode, mit S_2 die der gleich grossen Bleiperoxydelektrode, mit d_1 die Dichte des Platins (21·3), mit d_2 die Dichte des Bleisuperoxyds (8·9), mit R_1 die Reichweite der α-Strahlen in Platin (12·8 μ), mit R_2 die Reichweite der α-Strahlen im Bleiperoxyd (30·6 μ), mit p die Anzahl Gramme Blei in 1 cm³ der aktiven Bleiacetatlösung, mit P die Anzahl Gramme Blei in der 2·5 % igen Bleiacetatlösung, so ergibt sich für den gesuchten Bleigehalt des Platinschwarzes (x) in Prozenten ausgedrückt:

$$x = \frac{S_1}{S_2} \cdot \frac{p}{p+P} \cdot \frac{R_2\, d_2}{R_1\, d_1} \cdot \frac{\text{Atomgewicht Blei}}{\text{Molekulargewicht Bleioxyd}} \cdot 100.$$

p wurde deshalb von P verschieden gewählt, weil es sich günstiger gezeigt hat, den Bleiperoxydniederschlag aus einer Lösung mit höherem Bleigehalt zu gewinnen als den Platinschwarzbelag. Der festgestellte Bleigehalt des Platinschwarzes geht aus den Zahlen der Tabelle 1 hervor. Man sieht, dass mit zunehmendem Bleiacetatgehalt der Platinchloridlösung der Bleigehalt des Platinschwarzes stark zunimmt.

Tabelle 1. Bleigehalt von Platinschwarz in Abhängigkeit vom Bleiacetatgehalt der elektrolysierten, 3 % $Pt\,Cl_4$ enthaltenden, $^1/_5$ norm. HCl-Lösung.

Bleiacetatgehalt der Lösung in %	Bleigehalt des Platinschwarz in %
1/2200	0·035
1/440	0·15
1/44	1·5
1/9	7·1

Über den Zustand des Bleies im Platinschwarz.

Um zu entscheiden, ob das im Platinschwarz festgestellte Blei in fester Lösung vorliegt oder nicht, haben wir die auf Debye-Scherrer-Diagrammen erhaltenen Linienabstände von verschiedenen Platinschwarzproben mit denen von reinem Platin verglichen. Der Unterschied zeigte sich, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, verschwindend klein, so dass wir anzunehmen haben, dass der überwiegende Teil des im Platinschwarz befindlichen Bleies nicht in Form einer festen Lösung vorhanden ist. Der gemessene Linienabstand erfuhr eine merkliche Erhöhung beim Erhitzen der Präparate. So zeigte das zweite, in der Tabelle 2 erwähnte Präparat nach einer 16stündigen Erhitzung im Vakuum auf 500° einen Linienabstand von 124·7 mm, nach einer 44stündigen Erhitzung auf 625° einen solchen von 125·2 mm.

Tabelle 2. Linienabstand der (4 2 2)-Interferenz des Platinschwarzes.

Bleigehalt des Platins in %	Linienabstand in mm vor dem Erhitzen	Linienabstand nach dem Erhitzen im Vakuum
0	124·3	124·6 (500°)
1·5	124·4	125·2 (625°)
7·1	124·1	125·7 (625°)

Ein Erhitzen zu noch höheren Temperaturen scheiterte daran, dass schon merkliche Mengen von Blei verdampften, wie das aus den Zahlen der Tabelle 3 ersichtlich ist. — Zu den Zahlen der Tabelle 2 sei noch erwähnt, dass es nicht möglich war, den Linienabstand im Falle von Platingrau (bleifreier Platinniederschlag) mit genügender Genauigkeit auszumessen. Die Zahl 124·3 der zweiten Kolumne bezieht sich deshalb auf Platindraht, wogegen die korrespondierende Zahl in der dritten Kolumne bereits an Platingrau gewonnen worden ist. Nach erfolgtem Erhitzen ergab nämlich das letztere bereits Linien genügender Schärfe. Zu dem Obigen sei noch bemerkt, dass die Aufnahme der Debye-Scherrer-Diagramme mit Hilfe der von Sachs und Weerts[1]) angegebenen Präzisionskamera erfolgte; zur Aufnahme gelangten 4 mm dicke Platindrähte, die mit Platinschwarz überzogen waren. Als Strahlenquelle diente eine Metalix-Röhre mit Kupferantikathode, die mit 45 kV und 20 mA 4 bis 13 Stunden lang betrieben wurde. Der in fester Lösung befindliche Bleigehalt wurde nach dem

[1]) Sachs und Weerts, Z. Physik **60** (1930) 481.

VEGARDschen Gesetz[1]) berechnet, wonach die Gitterkonstante der festen Lösung

$$a = \frac{3{\cdot}905 \cdot c_1 + 4{\cdot}93 \cdot c_2}{100},$$

wo a die Kantenlänge des Einheitskristalles der Legierung, c_1 die Anzahl Atomprozent an Platin, c_2 die an Blei bedeutet. Die Berechnung ergab, dass von insgesamt 1·5% Blei (vgl. Tabelle 2) nach dem Erhitzen nur 0·2% in fester Lösung vorlagen und von dem in einem anderen Präparat enthaltenen 7·1% Blei nur 0·3%.

Wir hoffen aus Radiogrammen des *Th*Bhaltigen Platinschwarzes näheres über die Verteilung des Bleies im Platin zu erfahren.

Wirkung der Erhitzung auf den Bleigehalt des Platinschwarzes.

Wie bereits erwähnt, verdampften merkliche Bleimengen bei Erhitzung des Platinschwarzes auf höhere Temperaturen. Um Näheres über diesen Punkt zu erfahren, haben wir die α-Aktivität des Platinschwarzes, das durch Elektrolyse von mit Thorium B indizierter bleiacetathaltiger Lösung gewonnen worden war, vor und nach der Erhitzung festgestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus der Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3. Wirkung der 16stündigen Erhitzung im Vakuum auf den Bleigehalt von ursprünglich 1·5% des Platinschwarzes.

Temperatur	600 bis 610°	630 bis 650°	715 bis 725°
Bleiverlust, berechnet aus der Abnahme der α-Aktivität	2%	53%	85%

Der Bleiverlust ist nicht ausschliesslich dem Verdampfen zuzuschreiben, sondern teilweise dem Hineindiffundieren des im Platinschwarz enthaltenen Bleies in die Platinfolie, auf welcher dieses niedergeschlagen wurde.

Eine Unterscheidung zwischen dem Verlust durch Verdampfung und Diffusion ist dadurch möglich, dass man statt der α-Strahlung die γ-Strahlung zum Vergleich heranzieht; während die durch Diffusion entfernte Bleimenge die α-Strahlung in ähnlichem Masse schwächt wie die durch Verdampfung verschwundene, macht sich die letztere

[1]) Die Gültigkeit dieser Beziehung für unsern Fall wird zur Zeit in diesem Institut geprüft.

bei der Messung der γ-Aktivität praktisch nicht bemerkbar. So betrug die Abnahme der γ-Strahlung bei einer 16stündigen Erhitzung auf 685 bis 700° nur 42 %, also wesentlich weniger als die α-Strahlung.

Die Qualität der verschiedenen Platinschwarzproben.

Wir versuchten zunächst die leicht verfolgbare Adsorption von Thorium B und Thorium C aus Lösungen dieser Radioelemente zur Beurteilung der Qualität des Platinschwarzes heranzuziehen. Doch bot es grosse Schwierigkeiten, die Ergebnisse reproduzieren zu können. Deshalb haben wir auch auf diese Methode verzichtet. Wir gedachten dann ein einfaches Mass der Qualität der verschiedenen Patinschwarzüberzüge dadurch zu gewinnen, dass wir aus den verschiedenen Platinschwarzproben Wasserstoffelektroden herstellten und ihre Spannung verglichen. Es zeigte sich jedoch, dass die Spannung aller so hergestellten Wasserstoffelektroden innerhalb dem Versuchsfehler von etwa 1 mV gleich war. Hierauf sind wir dazu übergegangen an unseren verschiedenen Platinschwarzproben festzustellen, wie stark die verschiedenen Platinschwarzproben bei gleicher kathodischer Belastung polarisiert werden können, und die Verschiedenheit der Polarisierbarkeit als Mass der Qualität des Platinschwarzes heranzuziehen. Polarisiert wurde in normaler schwefelsaurer Lösung mit einer Stromdichte von 20 mA pro cm^2 bei Zimmertemperatur 45 Minuten lang; die einseitige Oberfläche der Elektrode betrug 1 cm^2. Die Polarisationsspannung wurde durch Benutzung einer Normalwasserstoffelektrode gemessen. Ein konstanter Wert der Polarisationsspannung stellte sich nach etwa 30 Minuten ein. Das Ergebnis der Messungen ist aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4. Kathodische Polarisierbarkeit der Platinniederschläge, die aus Lösungen von verschiedenem Bleigehalt gewonnen worden waren. Polarisationsstromdichte 20 mA pro cm^2.

Bleigehalt der Elektrode in Prozent	7·1	1·5	0·15	0·035	0
Polarisationsspannung in Millivolt	84·4	77·5	81·0	97·9	103·7

Am wenigsten polarisierbar, also die günstigste Qualität, ist Platinschwarz mit einem Bleigehalt von 1·5 %, und es ist von Interesse zu bemerken, dass diese Platinschwarzprobe identisch ist mit der, die man bei der Elektrolyse einer Lösung gewinnt, die 1 Teil Platinchlorid und 0·008 Teile Bleiacetat in 30 Teilen Wasser enthält,

und dass LUMMER und KURLBAUM bereits vor langer Zeit die Elektrolyse einer derart zusammengesetzten Lösung zur Darstellung von Platinschwarz empfohlen haben. Diese Vorschrift ist auch in das Lehrbuch der praktischen Physik von KOHLRAUSCH und andere ähnliche Schriften übergegangen.

Wir haben dann noch Versuche angestellt, die Elektroden vor ihrer Polarisation zu erhitzen. In allen Fällen verschlechterte die Erhitzung die Qualität des Platinschwarzes. Nach einer 16stündigen Erhitzung der 1·5 % Blei enthaltenden Elektrode auf etwa 610°, stieg die Polarisationsspannung von 77·5 auf 88·3 mV und bei einer 16stündigen Erhitzung bei etwa 700° auf 183 mV. Die Verschlechterung der Qualität des Platinschwarzes durch Erhitzung ging mit einem Verlust des Bleigehaltes Hand in Hand (vgl. dazu die Ausführungen S. 44).

Eine Änderung der Stromdichte von 10 mA auf 30 mA pro cm^2 bei der Herstellung des Platinschwarzes war auf dessen Qualität ohne nachweisbaren Einfluss.

Zusammenhang zwischen Teilchengrösse und Qualität des Platinschwarzes.

Die Teilchengrösse des Platinschwarzes wurde aus der Halbwertsbreite der Röntgenlinien nach den Angaben von BRILL bestimmt[1]). Die benutzte DEBYE-SCHERRER-Kamera hatte einen Durchmesser von 5·73 cm. Der Durchmesser des mit Platinschwarz bedeckten Platindrahtes betrug 0·34 mm. Zur Untersuchung gelangten sowohl Linien der Flächen (220) als auch der von (311). Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigen die Zahlen der Tabelle 5.

Tabelle 5. Abhängigkeit der Teilchengrösse des Platinschwarzes von seinem Bleigehalt.

Bleigehalt von Platin in %	Teilchengrösse in Å berechnet aus der (220)-Linie	Teilchengrösse in Å berechnet aus der (311)-Linie
7·1	62	64
1·5	81	75
0·15	68	68
0·035	58	
0	61	57

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, zeichnet sich die Platinschwarzprobe, die wir als die qualitativ beste kennengelernt haben, durch die grösste Teilchengrösse aus.

1) BRILL, R., Kolloid-Z. **55** (1931) 164; Z. Kristallogr. **74** (1930) 147.

Darstellung von Platinschwarz aus goldhaltiger Lösung.

Platinschwarz von guter Qualität liess sich, wie aus Tabelle 6 ersichtlich, auch aus Platinchloridlösung gewinnen, die statt Blei Gold enthielt, und die mit 30 mA/cm² niedergeschlagen wurde.

Tabelle 6. Kathodische Polarisierbarkeit der Platinniederschläge, die aus Lösungen von verschiedenem Goldgehalt gewonnen worden waren. Polarisationsstromdichte 20 mA pro cm². Elektrolyt 1 norm. H_2SO_4.

Platingehalt der Lösung aus der das Platinschwarz gewonnen wurde, in %	Goldgehalt der Lösung	Polarisationsspannung in Millivolt
0·14	0·9	76·9
1·8	0·1	78·7
1·8	0·01	77·7
1·8	0·0001	86·4

Wir haben ferner Platinschwarz dargestellt durch Elektrolyse von Platinchloridlösung, die statt Blei Thallium, Cadmium oder Zink enthielt. Während Thallium weitgehend Blei ersetzen kann, soweit das Aussehen des Niederschlages betrachtet wird, liegen die Verhältnisse bei Cadmium insofern anders, als im Gegensatz zu einer Lösung, die etwa $^1/_{50}$% Cadmiumchlorid enthielt und aus der ein schöner schwarzer Niederschlag gewonnen werden konnte, die Elektrolyse von Lösungen, die nur noch etwa $^1/_{100}$% Cadmiumchlorid enthielten, kein Platinschwarz, sondern einen grauen Niederschlag lieferten. Die Elektrolyse von zinkhaltiger Platinchloridlösung lieferte in allen Fällen einen grauen Niederschlag. Wir versuchten dann salzsaure Lösungen von reinem Platinchlorid mit grosser Stromdichte, d. h. mit 100 mA pro cm² oder mehr, zu elektrolysieren. Bei dieser starken Belastung war es nicht mehr möglich, einen haftenden Niederschlag zu gewinnen. Das abgeschiedene Platinpulver fiel in die Lösung, es hatte ein schwarzgraues Aussehen und war ausserordentlich feinkörnig.

Zusammenfassung.

Das nach der Angabe von Lummer und Kurlbaum aus bleiacetathaltiger Platinchloridlösung gewonnene Platinschwarz enthält beträchtliche (1·5 %) Bleimengen. Die Variation des Bleigehaltes des Platinschwarzes mit dem Bleigehalt der elektrolysierten Lösung wurde festgestellt.

Die Elektrolyse einer $^1/_{10}$% Bleiacetat enthaltenden Lösung liefert ein Platinschwarz, das 7% Blei enthält. Setzt man die Gültigkeit des VEGARDschen Additionsgesetzes der Gitterdimensionen voraus, so ergibt sich, dass der überwiegende Teil des in Platinschwarz vorhandenen Bleies sich nicht in fester Lösung befindet.

Von den verschiedenen Platinschwarzproben zeigte sich am wenigsten elektrolytisch polarisierbar, also am vollkommensten, die nach der Angabe von LUMMER und KURLBAUM dargestellte Probe. Eine Ermittelung der Teilchengrösse der Platinschwarzproben durch Bestimmung der Halbwertsbreite der Röntgeninterferenzen führte zu dem Ergebnis, dass die beste Platinschwarzprobe die grösste Teilchengrösse hat.

Platinschwarz wurde auch dargestellt aus Platinchloridlösungen, die statt Blei andere metallische Zusätze enthielten.

Bei der Aufnahme und Deutung der DEBYE-SCHERRER-Diagramme erfreuten wir uns der tatkräftigen Mithilfe des Herrn Prof. Dr. J. BÖHM, dem wir zu grossem Dank verpflichtet sind.

Freiburg i. Br., Institut f. physikalische Chemie der Universität.

Die Oberflächenspannung und der tangentielle Druck in der Kapillarschicht in Zusammenhang mit dem osmotischen Druck in der Filmtheorie von Pockels, Langmuir und Adam.

Von

G. Bakker.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 8. 34.)

Stellen H und ζ bzw. die Oberflächenspannung und die Dicke der Kapillarschicht dar, und sind p_N und p_T nacheinander die Drucke in der Richtung senkrecht zur Oberfläche und in der der Oberfläche der Kapillarschicht parallelen Richtung, so ist: $H = (p_N - p_T)\zeta$. Für die Kapillarschicht einer reinen Flüssigkeit, in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf, kann der tangentielle Druck p_N berechnet werden, vorausgesetzt, dass für den betrachteten Stoff eine Zustandsgleichung bekannt ist; p_N ist natürlich der Dampfdruck. Bei den berühmten Untersuchungen von Pockels, Langmuir und Adam haben wir den Fall, wo eine auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmende Barriere an der einen Seitenfläche die Wirkung der mit einer unimolekularen Schicht bedeckten Wasserfläche erfährt, während die andere Seitenfläche der Barriere der Wirkung (Druck) der nicht bedeckten Wasserfläche ausgesetzt ist. Stellen wir die in Betracht kommenden Grössen bei bedeckter Wasseroberfläche durch akzentuierte Buchstaben dar, so ist die Kraft, welche in diesen Experimenten gemessen wird durch die Differenz $p'_T\zeta' - p_T\zeta$ gegeben. Dieser Ausdruck führt bei einem gasförmigen Ölfilm zu der durch Adam und Jessop gefundenen Formel für den osmotischen Druck.

§ 1. Der tangentielle Druck in der Kapillarschicht.

Wir wollen zunächst versuchen, auf elementare Weise ohne irgendeine Annahme über die Art der Molekularkräfte mit Hilfe einer einfachen Gleichgewichtsbetrachtung zu zeigen, dass es in der Oberflächen- oder Kapillarschicht einen tangentiellen Druck gibt.

Wir denken uns hierzu zwei gleiche vertikal und parallel einander gegenüber gestellte Streifen aus einem leichten, festen Stoff verfertigt[1]). Verbinden wir diese Streifen durch eine horizontale Flüssigkeitslamelle z. B. aus Seifenwasser, und sei Fig. 1 ein Durchschnitt normal zu der Oberfläche der Lamelle und zu den Streifen. Wir schauen also diesen vertikalen Streifen auf ihre Kante. In der Fig. 1 ist also AB die Dicke der Lamelle. Die Breite der Lamelle sei l Einheiten. (Diese Breite l ist also senkrecht zur Zeichenoberfläche.) Die

[1]) Von der Wirkung der Schwere sehen wir ab.

beiden durch die Flüssigkeitslamelle verbundenen Streifen können als System für sich nicht im Gleichgewicht sein. Wir müssen hierzu auf die Streifen nach aussen gleiche Kräfte einwirken lassen; diese Kräfte sind dann jede der doppelten Oberflächenspannung gleich und entgegengesetzt. Die Streifen denken wir uns nämlich durch Schnüre links und rechts z. B. an den Wänden eines Gefässes befestigt. Die Spannungen in diesen Fäden sind durch die horizontalen Pfeile angegeben. Weiter beachte man, dass die Lamelle sowohl an der Ober- als Unterseite durch eine Kapillarschicht begrenzt ist. Nach der elementaren Mechanik muss jeder Teil unserer Gebilde, als ein System für sich betrachtet, im Gleichgewicht sein und deshalb auch der Teil dessen Durchschnitt mit der Zeichenebene als $ABDD'C'CA$ angegeben wird. Der betrachtete Teil wird links begrenzt durch ein Rechteck, dessen Seiten AB und l sind. Die vertikalen Wirkungen des äusseren Druckes auf Ap[1]) und Br sind entgegengesetzt gleich; dasselbe ist

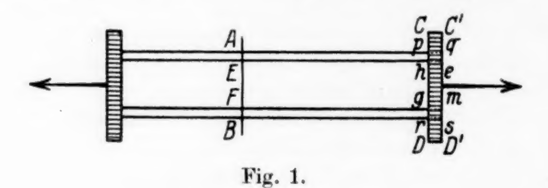


Fig. 1.

der Fall bei den horizontalen Wirkungen des äusseren Druckes gegen pC, rD einerseits und $C'q$, $D's$ andererseits[2]). Wir haben also nur die Wirkung der Flüssigkeit links von AB und den Aussendruck gegen den Flächenteil qs in Betracht zu ziehen. Die Wirkung der Flüssigkeit links von AB zerfällt in drei Teile. Wir konstruieren nämlich zwei Ebenen, den Grenzflächen der Lamellen parallel, in Abständen, gleich der Dicke der Kapillarschicht von dieser. Es seien diese Ebenen Eh und Fg. (Ebene „Eh" ist eine Abkürzung für „Ebene, deren Durchschnitt mit der Zeichenebene Eh ist"). Die Wirkung gegen EF ist der hydrostatische Druck, welcher dem Aussendruck gleich ist. Die Wirkungen gegen EF und em sind daher im Gleichgewicht. Die obere Kapillarschicht ist links begrenzt durch ein Rechteck, dessen Seiten AE und l sind. Die Oberfläche dieses Rechteckes ist also, wenn

[1]) Statt zu sprechen „von dem Druck auf das Rechteck dessen Seiten Ap und l sind" wollen wir der Kürze halber einfach sprechen von dem Druck auf Ap; ähnlich bei den anderen Grenzflächen. [2]) In meiner ersten Publikation habe ich auch den Meniscus bei p und r betrachtet. Z. physik. Chem. **33** (1900) 482, Fig. 4.

wir die Dicke der Kapillarschicht durch ζ angeben: ζl; denn AE = Dicke der Kapillarschicht und l ist die Breite der Lamelle. Die Molekeln in dieser Kapillarschicht links von unserem Rechteck wirken nun auf zwei Weisen auf die rechts von dem Rechteck gelegen. Einerseits stossen die linken auf die rechten und andererseits ziehen die linken und rechten einander an. Die Resultante der erstgenannten Kräfte, pro Quadrateinheit umgerechnet, ist der kinetische oder thermische Druck, während die anziehenden Kräfte die Kohäsion als Resultante liefern. Die Differenz zwischen den zwei Kräften (kinetischer Druck und Kohäsion in tangentieller Richtung) ist nichts anderes als der tangentielle Druck[1]). Diesen Druck wollen wir durch p_T darstellen und da er eine Kraft pro Flächeneinheit bedeutet, so ist deshalb die Kraft der Molekeln links von dem Rechteck ζl auf die Molekeln der Kapillarschicht rechts von ζl gegeben durch den Ausdruck: $p_T \zeta l$[2]). Wenn wir den Aussendruck durch p_N angeben, so ist seine Wirkung gegen das Rechteck mit Seiten qe und l (der rechten Streife) gegeben durch $p_N \zeta l$, denn $qe = \zeta$. Die Differenz der (horizontalen) Wirkungen gegen die Rechtecke $AE \cdot l$ und $qe \cdot l$ ist deshalb, von rechts nach links positiv gerechnet, $(p_N - p_T)\zeta l$. Eine ähnliche Betrachtung für (kurz ausgedrückt) ms und FB gibt dasselbe Resultat. Alle Wirkungen auf den betrachteten Teil heben sich also gegenseitig auf, ausgenommen zweimal die Kraft $(p_N - p_T)\zeta l$ und die Spannung in der Schnur rechts. Diese letzte ist natürlich zweimal der Wirkung der Oberflächenspannung gleich. Rechnen wir wie üblich die Oberflächenspannung pro Breiteneinheit und stellen wir diese Grösse durch H dar, so fordert also das Gleichgewicht des betrachteten Teiles unseres Gebildes:

$$2(p_N - p_T)\zeta l = 2Hl$$

oder

$$H = (p_N - p_T)\zeta. \tag{1}$$

Der Buchstabe H wurde durch LAPLACE benutzt, um die wichtigste Konstante seiner Theorie anzudeuten. Später haben andere Autoren sich auch für diesen Zweck anderer Buchstaben bedient. Wir nennen nur einige: α, α^2, β, β^2, γ, ε, K, λ, σ, T, t, τ, χ usw. Ich fand es angemessen, den LAPLACEschen Buchstaben zu benutzen.

---

[1]) Die Relation: Druck = kin. Druck − Kohäsion hat man natürlich auch für die homogene Phase (Flüssigkeit, Dampf, Gas). Vgl. hierzu: Handb. d. Exper. Physik von WIEN und HARMS, Bd. 6, S. 7 (Fig. 1). [2]) Der Ausdruck, pro Quadratzentimeter, besagt: die Kraftwirkung senkrecht auf das Rechteck $l\zeta$ durch $l\zeta$ dividiert.

ζ (die Dicke der Kapillarschicht) und gewöhnlich auch H (die Oberflächenspannung) sind positive Grössen. Es muss also sein:

$$p_N > p_T.$$

Der tangentielle Druck in der Kapillarschicht ist also kleiner als der Aussendruck.

Obige Betrachtungen sind aber nur allein anwendbar auf Stoffe, von denen man eine Lamelle verfertigen kann, was z. B. für reine Stoffe im allgemeinen nicht der Fall ist. Es gibt aber eine Menge von Apparaten, womit die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit demonstriert werden kann. Wir denken z. B. an den mit Flüssigkeit gefüllten Trog, wovon eine der Seitenwände beweglich an einen der Ränder des Bodens befestigt ist[1]). Es ist nicht schwer auch in diesem Fall einen zweckmässigen Teil des Gebildes im Gedanken zu isolieren und die Gleichgewichtsbedingungen wieder wie oben anzuwenden.

§ 2. Die kapillare freie Umwandlungsenergie, die Oberflächenspannung und das thermodynamische Potential der Kapillarschicht.

Die Kapillarschicht eines einheitlichen Körpers (also keines Gemenges) ist bei einer bestimmten Temperatur und bei ebener Begrenzung eine bestimmte Phase genau wie die gesättigte flüssige und gesättigte dampfförmige Phase. Haben wir deshalb auf eine richtige Weise den Wert einer der Kapillarschicht zugehörigen Grösse berechnet, so gibt es keinen zweiten Wert.

In einem Gefäss befindet sich nichts anderes als die flüssige Phase und der betreffende gesättigte Dampf, wozwischen natürlich eine dritte Phase (die Kapillarschicht) gelagert ist. Ändern wir isothermisch auf willkürliche Weise das Volumen des Gefässes, so finden im allgemeinen drei Teilprozesse statt. 1. Das Gefäss leistet positive oder negative Arbeit auf die Umgebung. 2. Es findet Verdampfung oder Niederschlag statt. 3. Kapillare Phase wird aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) gebildet (oder umgekehrt). Da wir hier aber allein den Prozess der Bildung der kapillaren Phase aus den homogenen Phasen studieren, ist es angemessen, die ersten zwei Teilprozesse zu vermeiden[2]). Wir ändern somit isothermisch die Form

[1]) Vgl. Fig. 1, Scientia **31**, 6. [2]) Freilich ohne diese Beschränkung würden wir für die Kapillarschicht wieder dieselbe Relationen erhalten, welche wir im Begriff stehen abzuleiten. Allein, es würden noch zwei Relationen hinzukommen, die auch ohne die Betrachtung der Kapillarschicht gefunden werden können und schon längst in der Thermodynamik der homogenen Phasen bekannt sind.

des Gefässes derart, dass die Oberfläche der inhomogenen Schicht (Kapillarschicht) zwischen Flüssigkeit und Dampf grösser wird, während das Volumen des Gefässes unverändert bleibt und keine Verdampfung oder Niederschlag stattfindet. Fig. 2 zeigt wie man hier durch die Bewegung zweier Kolben P und Q einfach verfahren kann. Unser Prozess soll also ausschliesslich hierin bestehen, dass flüssige und dampfförmige Phasen verschwinden, während inhomogene Phase (Kapillarschicht) geformt wird, wobei das Volumen der neu gebildeten Kapillarschicht ebenso gross ist wie das Gesamtvolum der flüssigen und dampfförmigen Phasen, die verschwunden sind und die als Materie zu dem Aufbau der Kapillarschicht benutzt sind. Wir

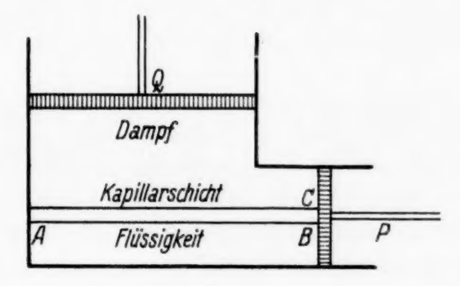


Fig. 2.

wollen nun um die Grössen, welche bei dem Studium der Kapillarschicht in Betracht kommen, in bequemer Weise mit den der homogenen Phasen in Zusammenhang zu bringen, die „Grenzfläche" zwischen Flüssigkeit und Dampf so viel vergrössern, bis dass die Masse der neu gebildeten Kapillarschicht die Einheit ist. Wenn wir das Volum dieser Masse, also das spezifische Volum der Kapillarschicht durch v darstellen, so wird somit nach obigen das Gesamtvolum der verbrauchten homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ebenfalls durch v dargestellt. Der Einfachheit halber wollen wir uns vorstellen, dass die Oberfläche der neugebildeten Kapillarschicht ein Rechteck ist, dessen Seiten l und m sind, und dass die Vergrösserung der Flüssigkeitsoberfläche also dargestellt werden kann durch die Bewegung einer unveränderlichen Strecke l, welche sich in einer Richtung senkrecht zu ihrer Länge über einen Weg m bewegt. Wird die Dicke der Kapillarschicht durch ζ dargestellt, so ist also die Grösse zweier Seitenflächen unseres Parallelepipedons gegeben durch den Ausdruck $l\zeta$. Wenn wir nun wieder, wie in § 1 den tangentiellen Druck (ein

mittlerer Druck) durch p_T darstellen, so ist der Druck gegen die Seitenfläche $l\zeta$[1]) gegeben durch $p_T l\zeta$. Um den Raum zur Bergung der neu zu bildenden Kapillarschicht zu schaffen, muss somit eine Arbeit geleistet werden, die gegeben wird durch den Ausdruck $p_T l\zeta \cdot m$ oder da $l\zeta m = v =$ spezifisches Volum, können wir schreiben: $p_T v$. Die gewonnene freie Energie ist deshalb $-p_T v$. Da bei dem Verschwinden der homogenen Phasen eine Quantität $-p_N v$ freie Energie verloren gegangen ist, finden wir also einen Gewinn von freier Energie dargestellt durch den Ausdruck: $-p_T v - (-p_N v)$ oder

$$(p_N - p_T)v. \tag{2}$$

Ob man das Zusammenschrumpfen einer Lamelle betrachtet als ein Streben der freien Energie, so viel wie möglich abzunehmen oder als Folge der Tatsache, dass $p_T < p_N$, kommt somit auf dasselbe hinaus.

Ist F[2]) die Oberfläche der neu gebildeten Schicht, so ist $v = F\zeta$. Nun fanden wir am Ende von § 1 für die Oberflächenspannung:

$$H = (p_N - p_T)\zeta. \tag{1}$$

Für die freie Umwandlungsenergie bei der Bildung der Kapillarschicht finden wir somit gehörigerweise:

$$HF. \quad \left\{ \begin{array}{l} H = \text{Oberflächenspannung}, \\ F = \text{Oberfläche der gebildeten Kapillarschicht.} \end{array} \right\} \tag{3}$$

Pro Einheit der Oberfläche (oder $F = 1$[2]) ist deshalb die freie Umwandlungsenergie der Oberflächenspannung[3]) numerisch gleich. Freie Umwandlungsenergie und Oberflächenspannung sind aber Grössen verschiedener Dimensionen. (Was oft vergessen wird[4]).) Auch ohne auf die Natur der Oberflächenspannung einzugehen, wissen wir schon, dass diese Grösse durch das Experiment als Kraft/Länge gemessen wird. Also:

$$\text{Dimension Oberflächenspannung} = \left[\frac{K}{L}\right]$$

$$\text{Dimension freie Energie} = \text{Druck} \times \text{Volum} = \left[\frac{K}{L^2}\right] \times [L^3] = [K \cdot L].$$

---

[1]) In Fig. 2 ist BC die Dicke der Kapillarschicht. Die Berührungsfläche zwischen Kapillarschicht und Kolben ist deshalb $l\zeta$. Die Beachtung des Meniscus bei B und C ist überflüssig. (Eine ähnliche Bemerkung gilt bei der Betrachtung von Fig. 1.) [2]) In unserem Fall ist deshalb $F = lm$. [3]) Die Oberflächenspannung oder Kapillarspannung pro Streckeneinheit. [4]) Selbst in ausgezeichneten Hand- und Lehrbüchern werden die Namen der beiden Grössen noch häufig durcheinander geworfen.

Wenn man eine Masseneinheit einer einheitlichen Flüssigkeit verdampft und das spez. Volum der Flüssigkeit bzw. des Dampfes durch v_1 und v_2 darstellt, während der Dampfdruck durch p_N angegeben wird, so ist die äussere Arbeit gegeben durch den Ausdruck $p_N(v_2 - v_1)$. Unsere Formel (2) oben ist nichts anderes als das Analogon der äusseren Verdampfungsarbeit. Auch bei der Verdampfung können wir die Verdampfungsarbeit als die Differenz zwischen zwei freien Energien $-(p_N v_1)$ und $-(p_N v_2)$ auffassen. Wäre bei der Kapillarschicht $p_T = p_N$, so wäre die verschwundene freie Energie der homogenen Phasen der der neu gebildeten Kapillarschicht gleich, die gesamte äussere Arbeit wäre Null gewesen und es gab keine kapillare freie Umwandlungsenergie, denn das Volum der neu gebildeten Kapillarschicht ist dem Gesamtvolum der verschwundenen homogenen Phasen gleich.

Dass der Wert der sogenannten Kapillarkonstante (Oberflächenspannung) dem Wert der Zunahme der freien Energie gleich werden muss, wenn die Oberfläche der Flüssigkeit um eine Einheit vergrössert wird, können wir auch folgenderweise einfach zeigen. In dem Gefäss von Fig. 2 befindet sich wieder eine einheitliche Flüssigkeit in Berührung mit ihrem (gesättigten) Dampf. Vergrössern wir nun auf umkehrbare Weise durch die Bewegung der zwei Kolben P und Q die Berührungsfläche AB, ohne wieder das Volumen des Gefässes zu ändern, so wirkt die Kapillarspannung bei B als ein Zug auf den Kolben P, und man erhält für die Energiegleichung der Gesamtmasse in dem Gefäss:

$$T\,dS = dU - H\,d\sigma \quad (S = \text{Entropie},\ U = \text{Energie}),$$

wenn $d\sigma$ die Vergrösserung der Berührungsoberfläche darstellt. Jede homogene Phase (Flüssigkeit und Dampf) hat eine Quantität Stoff zur Bildung des neuen Teiles der Kapillarschicht abgegeben[1]). Ist die Berührungsoberfläche AB um eine Einheit vergrössert, so wird bei der Integration der letzteren Gleichung $\int d\sigma = 1$, und schreiben wir für die Zunahme der Energie pro Einheit der Oberflächenvergrösserung U_σ usw., so finden wir:

$$TS_\sigma = U_\sigma - H \quad \text{oder} \quad H = U_\sigma - TS_\sigma \,{}^{2)} \tag{4}$$

und haben wir numerisch die Oberflächenspannung wieder als den

---

[1]) Obige Betrachtungen lehren, wieviel von jeder, wenn die Gesamtquantität gegeben ist. Siehe auch unten. [2]) Wir schreiben hier U_σ und S_σ, wo GIBBS schreibt: ε_S bzw. η_S.

Wert einer freien Umwandlungsenergie pro Einheit der Oberflächenvergrösserung ausgedrückt.

Wenn wir die Oberfläche der Flüssigkeit nicht um eine Einheit vergrössern, aber soviel, dass z. B. eine Masseeinheit der homogenen Phasen in Materie der Kapillarschicht umgewandelt wird, so ist die Änderung der Energie gegeben durch den Ausdruck:

$$U - xU_1 - (1-x)U_2, \tag{5a}$$

wo U die Energie der neu gebildeten Kapillarschicht selbst (pro Masseeinheit), U_1 und U_2 die betreffenden Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes darstellen. Weiter sind x und $1-x$ die Quantitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, die zusammen die Kapillarschicht aufgebaut haben. Auf ähnliche Weise haben wir für die Entropiezunahme:

$$S - xS_1 - (1-x)S_2. \tag{5b}$$

Unter Benutzung der Werte

$$x = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}\,[1],$$

wo v das Volum der Kapillarschicht pro Masseeinheit darstellt, finden wir mit Hilfe der Ausdrücke (5a) und (5b) für die Zunahme der freien Energie:

$$U - TS - \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1}(U_1 - TS_1) - \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}(U_2 - TS_2). \tag{5c}$$

Stellen wir die Verdampfungswärme (pro Masseeinheit) durch r und die sogenannte innere Verdampfungswärme durch r_i dar, so hat man bekanntlich:

$$r = r_i + p_N u\,[2] \quad (u = v_2 - v_1), \tag{6}$$

wo p_N den Dampfdruck bedeutet. Nun ist $r = T(S_2 - S_1)$ und $r_i = U_2 - U_1$.

Wir erhalten also nach (6):

$$T(S_2 - S_1) = U_2 - U_1 + p_N(v_2 - v_1)$$

oder

$$U_1 - TS_1 + p_N v_1 = U_2 - TS_2 + p_N v_2. \tag{7}$$

---

[1] Wie im Anfang des Paragraphen 2 schon bemerkt ist, können wir immer die Form des Gefässes derart ändern, dass bei Vergrösserung der „Grenzfläche" zwischen den homogenen Phasen, ausserhalb der Bildung von neuer inhomogener Phase (Kapillarschicht), keine anderen Energieumwandlungen stattfinden. Es ist nicht schwer hieraus zu schliessen, dass das Volumen der neugebildeten Kapillarschicht dem Gesamtvolumen der verschwundenen homogenen Phasen gleich sein muss. Deshalb: $v = xv_1 + (1-x)v_2$ oder: $x = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1}$ und $1 - x = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}$.

[2] Diese Relation ist natürlich in einem besonderen Fall die allgemeinere: $T\,\Delta S = \Delta U + p\,\Delta v$.

Die Ausdrücke links und rechts sind nichts anderes als die thermodynamischen Potentiale der Flüssigkeit bzw. des Dampfes. Wir wollen sie darstellen durch μ_1 bzw. μ_2. Deshalb:

$$\mu_1 = \mu_2 \tag{8}$$

und: $$U_1 - TS_1 = \mu_1 - p_N v_1, \quad U_2 - TS_2 = \mu_2 - p_N v_2.$$

Durch Substitution in dem Ausdruck (5c) finden wir also für die Zunahme der freien Energie bei der Bildung der Kapillarschicht pro Masseeinheit:

$$U - TS - \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1}(\mu_1 - p_N v_1) - \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}(\mu_2 - p_N v_2),$$

oder in Zusammenhang mit (8):

$$U - TS - p_N v - \mu_1. \tag{9}$$

Andererseits fanden wir für dieselbe Grösse den Ausdruck:

$(p_N - p_T)v$ [vgl. (2), oder multipliziere (1) mit F].

Durch Gleichstellung:

$$U - TS - p_N v - \mu_1 = (p_N - p_T)v$$

oder: $$U - TS + p_T v = \mu_1 = \mu_2. \tag{10}$$

Was die Ausdrücke $U_1 - TS_1 + p_N v_1$ und $U_2 - TS_2 + p_N v_2$ für die Flüssigkeit bzw. den Dampf sind, das ist der Ausdruck $U - TS + p_T v$ für die Kapillarschicht. Sie ist das thermodynamische Potential für diese dritte Phase und wir wollen es durch μ darstellen. Also:

$$\mu = \mu_1 = \mu_2 \tag{11}$$

oder: Flüssigkeit, Dampf und die Kapillarschicht, zwischen ihnen, sind drei Phasen, die miteinander im Gleichgewicht sind und deren thermodynamische Potentiale notwendigerweise denselben Wert haben.

§ 3. Nähere Betrachtung über den tangentiellen Druck. Die Dicke der Kapillarschicht.

Der oben gegebene Beweis (§ 1) für die Ungleichheit der Drucke p_N und p_T stützt sich auf die einfachsten Gesetze des Gleichgewichts und an einer Differenz zwischen den Werten von p_N und p_T darf darum nicht gezweifelt werden. Indessen ist es erwünscht, diese Ungleichheit auch auf andere Weise einzusehen. Beschränken wir uns auf Körper, deren Molekeln sich bei der Verdampfung nicht ändern, so ist es bei dem kinetischen Gleichgewicht ein fortwährendes Auswechseln zwischen identischen Molekeln der Übergangs- oder Kapillar-

schicht und der homogenen Phasen. Stellen wir in unserem Fall (unveränderliche Molekeln) die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes durch ϱ_1 bzw. ϱ_2 dar und die entsprechenden mittleren Abstände zwischen den Molekeln durch l_1 und l_2, so ist offenbar: $l_2/l_1 = \sqrt[3]{\varrho_1}/\sqrt[3]{\varrho_2}$. Eine einfache Berechnung lehrt uns, dass für eine reduzierte Temperatur[1]) von etwa 0·5 bis 0·6 l_2 etwa das sechs- bis siebenfache von l_1 ist; oft ist dieses Verhältnis noch grösser[2]). Denken wir uns nun einen Augenblick, dass der Dampf unmittelbar gegen die Flüssigkeit angelegt werden könnte, so würde man von den mittleren Positionen der Dampf- und Flüssigkeitsmolekeln bei einer reduzierten Temperatur von etwa 0·5 bis 0·6 folgendes Bild erhalten (Fig. 3).

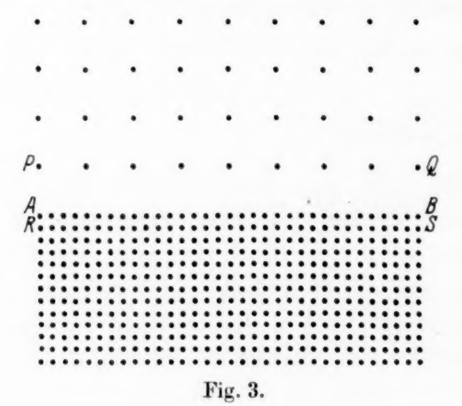


Fig. 3.

Die Dampf- und Flüssigkeitsmolekeln bewegen sich jedoch mit grossen Geschwindigkeiten und in äussersten verwickelten Bahnen durcheinander und man kann also nur sprechen von den Mittelwerten[3]) der verschiedenen in Betracht kommenden Grössen an einem bestimmten Ort. Bei „niedrigen“ Temperaturen erwarten wir deshalb nicht das Bild der mittleren Positionen der Molekeln wie in Fig. 3, aber wir erwarten in der Nähe der Ebene AB einige Molekelreihen, wofür der mittlere Abstand zweier Molekeln zwischen l_1 und l_2

[1]) Ist T_K die kritische und T die in Frage kommende absolute Temperatur, so nennt man T/T_K die reduzierte Temperatur. Wir wollen sie durch ϑ darstellen. [2]) Für Methylformiat hat man z. B. bei 20° C $\varrho_1 = 609\ \varrho_2$ oder $l_2 = 8{\cdot}48\ l_1$. Bei derselben Temperatur ist für Äthyläther $\varrho_1 = 382\ \varrho_2$ oder $l_2 = 7{\cdot}25\ l_1$ (für 20° C ist im ersten Fall $\vartheta = 0{\cdot}6$ und im zweiten Fall 0·627). Bei 15° Kelvin ist für Wasserstoff $\varrho_1 = 381\ \varrho_2$ und deshalb $l_2 = 7{\cdot}25\ l_1$ (15° Kelvin gibt hier $\vartheta = 0{\cdot}47$). [3]) Mittelwerte nach der Zeit.

gelegen ist, wobei natürlich dieser mittlere Abstand stetig zwischen Flüssigkeit und Dampf von l_1 bis l_2 zunimmt. Niemand wird aber erwarten, dass die Kapillarschicht oder Übergangsschicht eine Dicke hat, welche gross ist gegen den mittleren Abstand zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln. Wäre die Wirkungssphäre gross gegen die Dimensionen der Molekeln, so könnte man natürlich eine Kapillarschicht erwarten von mehreren Molekeln stark. Die Untersuchungen von LANGMUIR und ADAM, sowohl Untersuchungen ganz anderer Art, lehren, dass das molekulare Kräftefeld allein in der unmittelbaren Nähe des Moleküls seinen Einfluss ausübt. Theoretisch habe ich die Frage nach der Dicke der Übergangsschicht auf zwei Weisen behandelt. Erstens habe ich eine Theorie aufgestellt, wobei der Raum, worin sich die Molekeln bewegen, in Raumelemente zerteilt wird und jedes Raumelement eine, nach der Zeit, mittlerer Dichte und mittlerem Druck zugeordnet wird und zweitens habe ich die Frage thermodynamisch behandelt und gefunden, dass die Dicke der inhomogenen Schicht (Kapillarschicht) bei reduzierten Temperaturen zwischen 0·5 bis 0·7 zwischen 2 und 2·5 l_1 gelegen ist. Nicht allein für besondere Werte der reduzierten Temperaturen ist meine Theorie imstande, die Dicke der Kapillarschicht des reinen Körpers zu berechnen, sondern auch für das ganze Temperaturgebiet zwischen Schmelzpunkt und kritischer Temperatur. Wenn meine Berechnungen für C_6H_6, Äther und CO_2 zusammengefasst werden und ϑ die reduzierte Temperatur darstellt, so wurde folgende Tabelle erhalten; $\mathfrak{N}$ stellt die Zahl der Molekelreihen dar.

Körper	C_6H_6	C_6H_6	Äther	Äther	C_6H_6	C_6H_6	Äther	Äther
$\vartheta =$	0·524	0·575	0·584	0·627	0·629	0·664	0·691	0·753
$\mathfrak{N} =$	2·1	3	2·3	3·3	3·2	3·4	3·3	3·5
Körper	Äther	Äther	C_6H_6	CO_2	CO_2	CO_2	C_6H_6	Äther
$\vartheta =$	0·755	0·841	0·842	0·864	0·897	0·929	0·931	0·948
$\mathfrak{N} =$	4·2	5	4	3·1	3·3	4·2	6·4	7·8
Körper	CO_2	C_6H_6	CO_2	C_6H_6	Äther	CO_2	Äther	CO_2
$\vartheta =$	0·963	0·976	0·979	0·985	0·990	0·995	0·997	0·999
$\mathfrak{N} =$	6	10·8	7·06	16	16·5	26·1	21·5	372

Die Tatsache, dass die Kapillarschicht bei tiefen Temperaturen nur etwa 2 bis 3 und bei $\vartheta = 0·9$ noch nicht stärker ist als 4 bis 5 Molekeln, lehrt uns, dass die Wirkungssphäre der Attraktionskräfte zwischen den Molekeln sich nicht weiter ausstrecken kann, als bis an

die nächstliegenden Molekeln, denn die bekannten Untersuchungen von Smoluchowski lehren, dass für die schnelle Verbreiterung der Kapillarschicht bei höheren Temperaturen und besonders in der Nähe der kritischen Temperatur noch andere Ursachen für das Benehmen der Kapillarschicht in Frage kommen, als eine Vergrösserung der Wirkungssphäre.

In § 1 haben wir streng bewiesen, dass der Druck in der Kapillarschicht in tangentieller Richtung (Druck p_T) verschieden war von dem in einer Richtung senkrecht zur Schicht (Druck p_N). Das ist auch vollkommen in Übereinstimmung mit der folgenden Betrachtung. Denken wir uns nämlich eine Spiegelebene senkrecht zur Schicht, so spiegelt sich die Kapillarschicht als identisch mit der Kapillarschicht an der anderen Seite des Spiegels gelegen. Stellen wir aber die Spiegelebene in der Kapillarschicht der „Grenzebenen" der Schicht parallel, so ist es ganz anders[1]). Wir können deshalb erwarten, dass die Kraftäusserung (umgerechnet pro Flächeneinheit) in den beiden betrachteten Fällen verschieden ist. Wir fanden oben: $p_N > p_T$. Natürlich muss das kinetische Gleichgewicht sich in einer ebenen Kapillarschicht derart einstellen, dass der Druck in einer Richtung senkrecht zur Schicht „in jedem Punkt" denselben Wert p_N hat[2]). Bei einer gekrümmten Kapillarschicht ändert sich dieser Druck in der Richtung: Flüssigkeit → Dampf von p_{fl} bis p_{df} (p_{fl} = Druck in der Flüssigkeit; p_{df} = Druck in dem Dampf).

Der in § 1 betrachtete und nachher besprochene Druck p_T ist natürlich ein Mittelwert. Wir könnten z. B. den durch die Kapillarschicht eingenommenen Raum in Schichten von 0·1 Å zerteilen; jeder Schicht entspricht ein tangentieller Druck (Mittelwert nach der Zeit)[3]) und auf diese Weise würden wir zu einer Betrachtung gelangen ähnlich wie die in den klassischen Theorien. Jedenfalls muss hierbei für die ebene Kapillarschicht der tangentielle Druck sowohl anfangen wie enden mit dem Wert p_N. Bei der gekrümmten Kapillarschicht dagegen (vgl. oben) ist der Anfangswert p_{fl} und der Endwert p_{df}[4]). Kennen wir den tangentiellen Druck, den wir oben durch

[1]) Diese Betrachtung würde selbst bei einem völlig diskontinuierlichen Übergang zwischen Flüssigkeit noch immer anwendbar bleiben. [2]) Vgl. Wien und Harms, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VI, S. 19. [3]) Natürlich gibt es auch einen Mittelwert der Dichte für jede Schicht. [4]) Wie dieser tangentielle Druck sich in solchen Theorien in der Kapillarschicht von „Punkt zu Punkt" ändert,

p_T dargestellt haben, so können wir weiter mittels Formel (1) § 1 oben die Dicke ζ der Kapillarschicht berechnen, wenigstens wenn für den betreffenden Körper die Oberflächenspannung H und der Dampfdruck p_N bekannt ist. Das Resultat der Berechnung von p_T ist überraschend einfach. Schreibt man nämlich die Zustandsgleichung für die homogene Phase (Flüssig, Dampf, Gas) des betreffenden Körpers in der allgemeinen Form:

$$p_N = f(T, \varrho),$$

wo p_N den Druck, T die absolute Temperatur und ϱ[1]) die Densität der homogenen Phase bedeuten, so fand ich, wenn die mittlere Dichte der inhomogenen Phase (Kapillarschicht) durch ϱ dargestellt wird, mit Hilfe der Thermodynamik:

$$p_T = f(T, \varrho)^{2})^{3}). \tag{12}$$

Weiter zeigt es sich, dass für die ebene Kapillarschicht:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

wo ϱ_1 bzw. ϱ_2 die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes darstellen. Für die ebene Kapillarschicht hat man also:

$$p_{\text{fl}} = p_{\text{df}} = f(T, \varrho_1) = f(T, \varrho_2) \text{ und } p_T = f\left(T, \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right)$$

denn, wenn die flüssigen und dampfförmigen Phasen durch eine ebene Kapillarschicht getrennt sind, so ist der Druck im Dampf dem Druck in der Flüssigkeit gleich. Sind aber die beiden homogenen Phasen durch eine gekrümmte Kapillarschicht getrennt, so sind p_{fl} und p_{df} ungleich und verbunden durch die Kelvinsche Reaktion:

$$\left.\begin{array}{ll} p_{\text{fl}} - p_{\text{df}} = \dfrac{2H}{R} & \text{(Flüssigkeitströpfchen)} \\ p_{\text{df}} - p_{\text{fl}} = \dfrac{2H}{R} & \text{(Dampfbläschen)} \end{array}\right| R = \text{Radius.}$$

Man hat auch hier wieder:

$$p_T = f(T, \varrho)^{4}),$$

---

habe ich in vorhergehenden Arbeiten studiert. In solchen Theorien steckt aber die Hypothese, dass die Entropie „in einem Punkt" der Kapillarschicht denselben Wert hat, den sie haben würde in einer homogenen Phase derselben Dichte wie die in dem betrachteten Punkt (vgl. oben).

[1]) ϱ hat hier also eine allgemeine Bedeutung. [2]) Jetzt hat ϱ Bezug auf die Kapillarschicht. Der Beweis stützt sich auf die Tatsache, dass das thermodynamische Potential in der Flüssigkeit, in der Kapillarschicht und in dem Dampf denselben Wert hat. [3]) Vgl. Z. physik. Chem. **42** (1902) 73 und Ann. Physik **54** (1917) 288. [4]) Vgl. Ann. Physik **75** (1924) 699 und 700.

aber jetzt ist nicht:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}, \text{ sondern } \varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \frac{3R\zeta}{12R^2 + \zeta^2} \cdot \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{2}.$$

Meine Berechnungen für die Dicke der ebenen Kapillarschicht mittels (1) § 1, nämlich:

$$H = (p_N - p_T)\zeta = \text{ oder } \zeta = \frac{H}{p_N - p_T},$$

wo ζ die Dicke der Kapillarschicht darstellt und wo p_T mit Hilfe der Zustandsgleichung des betreffenden Körpers nach Formel (12) berechnet werden kann, liefern für tiefe Temperaturen Werte, welche genügend im Einklang sind mit einem sehr beschränkten Molekular-Kräftefeld, wie Langmuir und Adam finden. Mittels der Werte von ζ finden wir weiter obige Tabelle für $\mathfrak{N}$.

§ 4. Die Kräfte, welche in den Apparaten von Langmuir und Adam bei ihren Untersuchungen über Ölfilms auf Wasser durch die Kapillarschicht auf die Barriere ausgeübt werden.

Die Relation (1), welche die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung, dem Aussendruck, dem tangentiellen Druck und der Dicke der Oberflächenschicht darstellt, kann, wie schon loc. cit. bemerkt wurde, auch gezeigt werden ohne eine Lamelle zu betrachten; man kann nämlich die Gleichgewichtsbedingungen unmittelbar anwenden auf die Oberflächenschicht der Flüssigkeit in einem Trog, wovon eine der Seitenwände beweglich an einem der Ränder des Bodens befestigt ist. Fig. 4 stellt ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäss dar. Die Dimen-



Fig. 4.

sionen der Gefässwände CD und BA, und deshalb ebenfalls der Abstand zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und dem Boden des Gefässes, sollen sehr klein sein, damit der hydrostatische Druck gegen BA zu vernachlässigen sei in Bezug auf die Kapillarspannung in PQ. Die Wand BA kann sich um B drehen und ist im Gleichgewicht unter der Wirkung der Spannung der Kapillarschicht PQ einerseits und der Spannung der Schnur AE. Ganz auf dieselbe Weise wie bei der Betrachtung der Fig. 1 kann man nun wieder einen geeigneten Teil des Ganzen isolieren und die Gleichgewichtsbedingungen aufsetzen,

um Formel (1) abzuleiten. Diese Methode ist natürlich eben so gut anwendbar auf eine, mit einer Ölschicht bedeckte Wasserfläche, wie auf eine unbedeckte Flüssigkeitsoberfläche. Auch im ersten Fall (Ölschicht auf Wasser) findet man wieder die Reaktion (1) von § 1, wobei jetzt die Oberflächenspannung einen anderen Wert hat. Nicht allein die Oberflächenspannung, aber auch die anderen in Betracht kommenden Grössen wie p_T (tangentieller Druck) und ζ (Dicke der Kapillarschicht) werden von den entsprechenden Grössen bei unbedeckter Oberfläche verschieden sein. Nur der Aussendruck hat in beiden Fällen denselben Wert.

Stellen wir die in Betracht kommenden Grössen bei bedeckter Wasseroberfläche durch akzentuierte Buchstaben dar, so wird die Relation:

$$H' = (p_N - p'_T)\,\zeta'. \qquad (1a)$$

Bei den berühmten Untersuchungen von Pockels, Langmuir und Adam haben wir den Fall, dass eine auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmenden Barriere an der einen Seitenfläche die Wirkung der mit einen unimolekularen Schicht bedeckten Wasserfläche erfährt, während die andere Seitenfläche der Barriere der Wirkung (Druck)[1] der nicht bedeckten Wasserfläche ausgesetzt ist. Die Kraft, welche in diesen Experimenten gemessen wird, ist also die Differenz der beiden Kräfte:

$$p_T\,\zeta \text{ und } p'_T\,\zeta'.$$

Da die Wassermolekeln, sowohl unter der Barriere als flüssiges Wasser als über die Barriere als Dampf von der einen Seite der Barriere nach der anderen Seite gelangen können, so muss die Differenz zwischen $p'_T\zeta'$ und $p_T\zeta$ als ein osmotischer Druck aufgefasst werden. Die Differenz

$$p'_T\zeta' - p_T\zeta$$

ist die durch Langmuir und Adam mit F angegebene Kraft[2]).

Handelt es sich um einen gasförmigen Ölfilm, so ist die Kohäsion der Filmmolekeln in Bezug auf die der Wassermolekeln vernachlässigbar. Die Beziehung zwischen der Kraft von Pockels, Langmuir und Adam und der Grösse der Oberfläche der mit Öl bedeckten Wasser-

[1]) Die Seitenfläche (wie übrigens jede Oberfläche eines festen Stoffes) erhält von den Flüssigkeitsmolekeln Stosskräfte und Anziehungskräfte. Die Resultante dieser Kräfte ist nichts anderes als was wir unter Druck verstehen (gewöhnlich auf eine Einheitsfläche umgerechnet). [2]) Vgl. Wien und Harms, Bd. 6: Bakker, G., Kapillarität und Oberflächenspannung. S. 22, Fussnote 1; S. 23, Fussnote 2; S. 337.

fläche muss deshalb durch eine Formel von derselben Gestalt ausgedrückt werden können wie die Formel für den osmotischen Druck bei verdünnten Lösungen. Die Untersuchungen von ADAM und JESSOP haben das bestätigt[1]).

Durch verschiedene Forscher wird die forttreibende Kraft auf die Barriere (oder auf andere Gegenstände unter denselben Bedingungen) einfach als die Differenz $H-H'$ aufgefasst. Obgleich die oben auseinandergesetzte Anschauung[2]), welche durch LANGMUIR und ADAM vertreten werden, zweifelsohne die richtigere und tiefgehendere ist, so wollen wir jedoch zeigen, dass bei tiefen Temperaturen die beiden Auffassungen numerisch dasselbe Resultat geben und somit praktisch auf dasselbe hinauslaufen. Oben in § 1 haben wir auf elementare Weise bewiesen, dass die Oberflächenspannung H allgemein gegeben wird durch die Formel:

$$H=(p_N-p_T)\zeta, \tag{1}$$

wo p_N den Aussendruck, p_T den tangentiellen Druck und ζ die Dicke der Kapillarschicht darstellen. Markieren wir nun, wie oben, die Buchstaben, welche die in Betracht kommenden Grössen der mit einem Film bedeckten Wasserfläche angeben, mit Akzenten, so hat man deshalb für letztere:

$$H'=(p_N-p'_T)\zeta'. \tag{1a}$$

Dass für reines Wasser der Druck p_N zu vernachlässigen ist gegen den tangentiellen Druck p_T, wenigstens bei Zimmertemperatur, lässt sich leicht zeigen. Nach (1) erhalten wir:

$$p_T=p_N-\frac{H}{\zeta}.$$

Für Wasser gegen Luft ist z. B. bei 15° $H=73{\cdot}2$ dyn/cm, während der atmosphärische Druck $p_N=1{\cdot}0133\cdot 10^6$ dyn/cm² ist. Wir wollen nun die Dicke der Kapillarschicht von Wasser auf $1{\cdot}5\,\mu\mu$ stellen und erhalten:

$$p_T=1{\cdot}0133\cdot 10^6-\frac{73{\cdot}2}{1{\cdot}5\cdot 10^{-7}}=1{\cdot}0133\cdot 10^6-48{\cdot}8\cdot 10^7=-48{\cdot}7\cdot 10^7\ \text{dyn/cm}^2$$

oder -480 Atmosphären.

Wahrscheinlich ist die Dicke der Kapillarschicht von Wasser bei Zimmertemperatur kleiner, als wir vorausgesetzt haben. In diesem Fall würde der absolute Wert des tangentiellen Druckes noch grösser sein. Wir können somit p_N gegen p_T vernachlässigen und schreiben:

$$H=-p_T\zeta. \tag{12}$$

---

[1]) Vgl. NEIL KENSINGTON ADAM. The Physics and Chemistry of Surfaces (S. 44 bis 46). [2]) Vgl. Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 6, S. 337.

Dass bei niedrigen Temperaturen[1]) der Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht (der tangentielle Druck) negativ ist, habe ich schon früher gezeigt[2]).

Eine ähnliche Vernachlässigung ist natürlich auch bei der mit einem Film bedeckten Wasserfläche gestattet und wir können für die Oberflächenspannung H' im letzteren Fall statt Formel (1a) schreiben:

$$H' = -p'_T \zeta'. \tag{13}$$

Aus (12) und (13) folgt:

$$H - H' = -p_T \zeta - (-p'_T \zeta') = p'_T \zeta' - p_T \zeta, \tag{14}$$

wo nun die rechte Seite der Gleichung nichts anderes darstellt als die Kraft F gemessen durch LANGMUIR und ADAM. Insoweit die gasförmige Ölschicht die Dicke der Kapillarschicht nicht beeinflusst, können wir $\zeta' = \zeta$ setzen und statt (14) schreiben:

$$H - H' = (p'_T - p_T)\zeta. \tag{14a}$$

Wir können natürlich statt ζ auch einen Mittelwert $\bar{\zeta}$ zwischen ζ und ζ' einführen. In diesem Falle ist es nicht einmal erforderlich, p_N gegen p_T zu vernachlässigen, denn der Druck p_N ist sowohl für die bedeckte wie für die unbedeckte Wasserfläche derselbe, nämlich der atmosphärische Druck. Bei der Subtraktion der Formeln (1) und (1a) für die Oberflächenspannungen H und H' fallen somit die Produkte $p_N \zeta$ gegeneinander fort.

Da immer der hydrostatische Druck als die Differenz zwischen dem kinetischen Druck und der Kohäsion betrachtet werden kann, so hat man, wenn diese Grössen durch θ bzw. φ dargestellt werden:

$$\text{hydrostatischer Druck} = \theta - \varphi.$$

Markieren wir nun wieder die Buchstaben, welche die in Betracht kommenden Grössen der mit einem Film bedeckten Wasserfläche angeben mit Akzenten, so können wir setzen:

$$p_T = \theta_T - \varphi_T \text{ und } p'_T = \theta'_T - \varphi'_T \text{ [3])},$$

[1]) Unter niedriger Temperatur verstehen wir Temperaturen, die niedrig sind in bezug auf die kritische Temperatur. Ist T die absolute Temperatur und T_K die kritische, so nennt man bekanntlich T/T_K die reduzierte Temperatur (vgl. oben). Statt von niedrigen Temperaturen zu reden, kann man somit auch von kleinen reduzierten Temperaturen sprechen. Da H und ζ positive Grössen sind, wird also p_T bei niedrigen Temperaturen nach (12) negativ. [2]) Vgl. z. B. Z. physik. Chem. 51 (1905) 356. [3]) Da, wie oben bemerkt, ist p_T und p'_T negativ sind, hat man deshalb $\varphi_T > \theta$ und $\varphi'_T > \theta'$. In tangentieller Richtung ist somit bei niedrigen Temperaturen die Kohäsion grösser als der kinetische Druck. Der Punkt des theoretischen Teiles der Isotherme, der dem Druck p_T entspricht, liegt somit unterhalb der Volumenachse.

wo nun der Index $_T$ angibt, dass es sich um die Kohäsion in tangentieller Richtung handelt.

Durch Substitution in (14a) erhalten wir somit für die durch LANGMUIR und ADAM gemessene Kraft:

$$H-H' = \{(\theta'_T-\varphi'_T)-(\theta_T-\varphi_T)\}\,\zeta = \{\theta'_T-\theta_T-(\varphi'_T-\varphi_T)\}\,\zeta. \quad (15)$$

Insoweit der kinetische Druck der mit einem gasförmigen Ölfilm bedeckten Wasserfläche betrachtet werden kann als die Summe der kinetischen Drucke von Wasser bzw. Öl, stellt die Differenz $\theta'_T-\theta_T$ nichts anderes dar als den kinetischen Druck der Ölmolekeln; wir wollen diese Grösse durch θ'' angeben. Nach (15) somit:

$$H-H' = \theta''\zeta-(\varphi'_T-\varphi_T)\zeta. \quad (15a)$$

Da nun die Messungen von LANGMUIR, ADAM u. a. einen Zusammenhang zwischen F und A (Oberfläche der Molekel) geben, der vollkommen analog ist zu dem bekannten Gasgesetz (wobei natürlich die Konstanten der Relation variiert werden müssen in Übereinstimmung mit einer Reduktion von dreidimensional nach bilateral), können wir deshalb nach den Messungen von LANGMUIR und ADAM setzen:

$$H-H' = \theta''\zeta.$$

Im Zusammenhang mit (15a) würden wir deshalb finden:

$$\varphi'_T = \varphi_T.$$

Das würde also heissen: die Ölmolekeln eines gasförmigen Ölfilms ändern die tangentielle Kohäsion der Wasserfläche nur unmerkbar. Könnten wir umgekehrt das Nicht-Beeinflussen der Kohäsion der Wasseroberfläche durch die Molekeln des gasförmigen Ölfilms von vornherein als Tatsache annehmen, so würden wir unmittelbar finden:

$$H-H' = \theta''\zeta.$$

Indessen besteht die strenge Methode um den osmotischen Druck, in dem hier betrachteten Fall die Kraft F von LANGMUIR und ADAM, exakt zu berechnen in der Gleichstellung der thermodynamischen Potentialen der unbedeckten und der mit einem Ölfilm bedeckten Wasserfläche in Übereinstimmung mit der Gleichstellung der thermodynamischen Potentiale der reinen Flüssigkeit bzw. des Lösungsmittels der Lösung. Das ist aber nicht möglich ohne die Kenntnis der Zustandsgleichung des reinen Lösungsmittels. Wir sind aber sehr weit entfernt von solch einer Kenntnis. Nur für einzelne Körper besitzen wir für ein sehr beschränktes Gebiet (sowohl was

Temperatur als Dichte betrifft) empirische Formeln oder Relationen, die man als theoretisch abgeleitete Zustandsgleichungen betrachten könnte. Im letzteren Falle sind aber die sogenannten Konstanten dieser Relationen gewöhnlich starke Volumfunktionen und müssen wir somit diese „Konstanten" wieder für jeden Fall mit Hilfe der experimentellen Daten berechnen. Bisweilen werden die „Konstanten" durch empirische Formeln ersetzt. Dabei erhält aber die Zustandsgleichung oft einen stark hybridischen Charakter. Indessen vereinfachen sich bei stark verdünnten Lösungen die Ausdrücke der molekularen thermodynamischen Potentiale der reinen Flüssigkeit bzw. des „Lösungsmittels der Lösung" derart, dass bei Gleichstellung wieder für den osmotischen Druck die Gasgesetze gefunden werden[1]). Was wir über die thermodynamischen Potentiale des reinen Lösungsmittels bzw. des „Lösungsmittels in der Lösung" und über den zugehörigen osmotischen Druck bemerkt haben, gilt natürlich auch für die Potentiale der reinen Flüssigkeitsoberflächen bzw. der mit einem Gasfilm bedeckten Flüssigkeitsoberflächen und den durch Langmuir und Adam gemessenen Druck.

Bemerkung. Gebräuchlicherweise haben wir hier von Flüssigkeitsoberflächen gesprochen. Eine einfache Rechnung mittels der Loschmidtschen Zahl lehrt aber, dass sich in einer unimolekularen Schicht von Wasser pro Quadratzentimeter bei Zimmertemperatur etwa 322 Billionen Molekeln vorfinden. Da nun jedes Molekül[2]) dreidimensional ist, ist somit eine unimolekulare Schicht ebenfalls dreidimensional. Dieselbe Bemerkung gilt für jede Kapillarschicht oder Übergangsschicht, denn sie sind wenigstens ein Molekel stark.

Zusammenfassung.

In § 1 wird auf elementare Weise ohne irgendeine Annahme über die Art der Molekularkräfte mit Hilfe einer einfachen Gleichgewichtsbetrachtung gezeigt, dass es in der Oberflächen- oder Kapillarschicht einen tangentiellen Druck gibt, der kleiner ist als der Aussendruck. Bei tiefen Temperaturen ist dieser tangentielle Druck negativ und numerisch sehr gross. Stellen H, ζ, p_N und p_T nacheinander die Oberflächenspannung, die Dicke der Kapillarschicht, den Druck in der Richtung senkrecht zur Oberfläche und

[1]) Selbstverständlich sehen wir hier ab von starken Elektrolyten. [2]) Selbst ein flaches Molekül hat Dicke.

den Druck in der der Oberfläche der Kapillarschicht parallelen Richtung dar, so hat man:

$$H = (p_N - p_T)\zeta. \tag{1}$$

§ 2. Bei der Bildung der Kapillarschicht aus den homogenen Phasen gibt es pro Masseeinheit einen Gewinn von freier Energie, dargestellt durch den Ausdruck:

$$(p_N - p_T)v, \tag{2}$$

wo v das spezifische Volumen der Kapillarschicht bezeichnet. Stellt F die Oberfläche der Kapillarschicht pro Masseeinheit dar, so ist offenbar: $v = F\zeta$. Nach (2) erhalten wir also für den Gewinn von freier Energie: $(p_N - p_T)\zeta F$ oder in Zusammenhang mit (1) gehöriger Weise: HF-Einheiten.

Weiter wird in diesem Paragraph gezeigt, dass das thermodynamische Potential der Kapillarschicht denselben Wert hat, wie das in der homogenen Phase, wozwischen es liegt.

§ 3. Ist für einen reinen Stoff (kein Gemenge) im Sättigungsgebiet eine Zustandsgleichung bekannt, so kann der tangentielle Druck berechnet werden. Schreibt man nämlich die Zustandsgleichung für die homogene Phase (Flüssigkeit, Dampf, Gas) des betreffenden Körpers in der allgemeinen Form:

$$p_N = f(T, \varrho)$$ [1],

wo p_N den Druck, T die absolute Temperatur und ϱ die Intensität der homogenen Phase bedeuten, so wird, wenn die mittlere Dichte der inhomogenen Phase (Kapillarschicht) durch ϱ dargestellt wird, mit Hilfe der Thermodynamik für den tangentiellen Druck in der Kapillarschicht gefunden:

$$p_T = f(T, \varrho)$$ [2].

Weiter zeigt es sich, dass für die ebene Kapillarschicht:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

ϱ_1 bzw. ϱ_2 die Intensitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes darstellen. Mit Hilfe der empirischen Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes für Kohlensäure fand ich z. B.

Temperatur (Celsius)	0°	10°	20°	25°
Tangentieller Druck in der Kapillarschicht (p_T):	7·46	25·6	51·79	62·5 Atm.[3]

[1]) ϱ hat hier also eine allgemeine Bedeutung. [2]) Jetzt hat ϱ Bezug auf die Dichte der Kapillarschicht. [3]) Da Kamerlingh Onnes die Gleichung für 25° nicht gibt, habe ich die Gleichung von Sarau benutzt.

Vergleichsweise geben wir hier auch die Dampfdrucke p_N bei denselben Temperaturen:

	0°	10°	20°	25°
Dampfdruck p_N:	34·3	44·2	56·3	63·3.

Die reduzierten Temperaturen in dem hier betrachteten Falle sind ziemlich gross, denn sie sind nicht so weit von der kritischen Temperatur entfernt. Die Werte der tangentiellen Drucke (p_T) sind somit positiv. Wie schon bemerkt, wird p_T negativ für niedrige Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen wird der tangentielle Druck nicht nur negativ, sondern auch numerisch sehr gross. Für Wasser bei Zimmertemperatur z. B. wird p_T etwa -500 Atm., wahrscheinlich aber nach stärker negativ.

§ 4. Die Relation (1), welche die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung, dem Aussendruck, dem tangentiellen Druck und der Dicke der Kapillarschicht darstellt, gilt natürlich ebenfalls für die mit einer Ölschicht bedeckte Wasserfläche. Bei den berühmten Untersuchungen von Pockels, Langmuir und Adam, haben wir den Fall, wo eine auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmende Barriere an der einen Seitenfläche die Wirkung der mit einer unimolekularen Schicht bedeckten Wasserfläche erfährt, während die andere Seitenfläche der Barriere der Wirkung (Druck) der nicht bedeckten Wasserfläche ausgesetzt ist. Stellen wir die in Betracht kommenden Grössen bei bedeckter Wasseroberfläche durch akzentuierte Buchstaben dar, so ist die Kraft, welche in diesen Experimenten gemessen wird, durch die Differenz

$$p'_T\zeta' - p_T\zeta$$

gegeben. Dieser Ausdruck führt bei einem gasförmigen Ölfilm zu der durch Adam und Jessop gefundenen Formel für den osmotischen Druck.

Über den Druckeinfluss auf die Überspannung der Elektrolyse des Wassers.

Von

H. M. Cassel und E. Krumbein.

(Eingegangen am 10. 9. 34.)

1. Der Druckeinfluss auf die Überspannung des Wasserstoffs wurde in 1 norm. H_2SO_4 und 1 norm. KNO_3 an Elektroden aus *Pt*, *Ni* und *Ag* untersucht. Die Werte stimmen im Wesentlichen mit den Ergebnissen von CASSEL und VOIGT überein. — 2. Der Druckeinfluss auf die Überspannungen des O_2 aus 1 norm. H_2SO_4 an *Pt*, PbO_2 und aus 1 norm. $Cd(NO_3)_2$ an Chromnickelstahl besteht wie beim H_2 in einer Herabsetzung der Überspannung, welche jedoch am PbO_2 geringer ist als am Platin und am Stahl. — 3. Die beobachtete Verminderung der Überspannung durch den Druck entspricht dem Sinne nach der theoretischen Erwartung, ist aber dem Betrage nach an der Kathode wie an der Anode bedeutend grösser. Eine Erklärung dafür kann heute noch nicht mit Sicherheit gegeben werden.

Bei ihren Versuchen über die Druckelektrolyse des Wassers fanden HAUSMEISER, IPATIEW[1]), COEHN[2]) und NOEGGERATH[3]), dass die Badspannung bei derselben Stromstärke fällt, wenn der Druck erhöht wird. Die Gründe dieser Erscheinung sind noch nicht geklärt; sie sind entweder im Widerstand des elektrolytischen Bades oder in den Elektrodenpotentialen, d. h. in den Übergangswiderständen zu suchen.

a) Widerstand des Bades.

Die im Elektrolyten aufsteigenden Gasblasen bilden ein Hindernis für die Ionenwanderung. Die Volumenverringerung der Gasblasen durch Drucksteigerung kann bei konstanter Elektrodenfläche vermindernd auf den OHMschen Spannungsverlust wirken. NOEGGERATH ist der Ansicht, dass das Volumen der entwickelten Gasblasen durch den Druck verkleinert wird, während ihre Zahl bei gegebener Stromstärke konstant bleibt. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass bei der Einengung des nichtleitenden Gasraumes der Rauminhalt der einzelnen im Aufstieg begriffenen Gasbläschen derselbe bleibt, während ihre Zahl abnimmt. Nur in diesem Falle wäre eine Verminderung der Widerstandskapazität vorhanden. Sollte indes die Drucksteigerung das Volumen der einzelnen Bläschen vermindern, so würde ihre Aufstiegs-

[1]) IPATIEW (sen.), Ber. dtsch. chem. Ges. **56** (1923) 1663. [2]) COEHN, A. und JENCKEL, B., Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1078. [3]) NOEGGERATH, J. E., Z. Ver. dtsch. Ing. **72** (1928) 373.

geschwindigkeit gemäss dem STOKESschen Gesetz langsamer und damit ihre Verweilzeit im Bade verlängert werden, so dass die erwartete Wirkung nicht notwendig eintreten müsste. PFLEIDERER[1]) hat durch einige Versuche bei Normaldruck ermittelt, dass bei gegebenem, im Flüssigkeitsraum suspendierten Gasvolumen der Widerstand weitgehend unabhängig von der Grösse der Gasblasen ist.

Dies ist jedoch nicht der einzige Einfluss des Druckes auf den OHMschen Spannungsabfall im Elektrolyten. Auch die spezifische Leitfähigkeit wird geändert. Die älteren Versuche von FANJUNG[2]) führten zur Feststellung einer Leitfähigkeitszunahme. Hier wurde aber die bei der Elektrolyse eintretende Lösung der den Druck ausübenden Gase Wasserstoff und Sauerstoff ausgeschlossen. Wenn man mit beiden Gasen sättigt, so zeigt sich ganz im Gegenteil eine Abnahme der Leitfähigkeit. Sie beträgt nach FAUSER etwa 7% bei einer Druckerhöhung von 1 auf 100 atü in einem mit Kalilauge beschickten Druckzersetzer. Indessen erschienen diese Angaben noch unsicher, weil der Einfluss der Temperatur nicht genügend beachtet wurde.

Es wurden daher neue Messungen vorgenommen, bei denen das isotherme Lösungsgleichgewicht für O_2 und H_2 einzeln vorher eingestellt wurde.

In einem Autoklaven befand sich ein U-Rohr, in dessen Mitte noch ein dritter Schenkel aufgesetzt war. Hier wurde mittels eines fein ausgezogenen Röhrchens Wasserstoff bzw. Sauerstoff in den Elektrolyten (1 norm. H_2SO_4) eingeblasen, der zuvor in einer Waschflasche mit dem Dampf des Elektrolyten gesättigt worden war. Dadurch wurde eine Änderung der Widerstandskapazität mit zunehmender Zahl und Grösse der eintretenden Gasblasen vermieden. Die beiden äusseren Schenkel, in die zwei platinierte Platinelektroden eingeführt waren, hatten ebenso wie der mittlere Schenkel oben eine Öffnung. Druckunterschiede und damit Verschiebungen der Elektrolytspiegel waren also ausgeschlossen.

Die Messungen wurden in der WHEATSTONEschen Brückenschaltung mit 500 periodischem Wechselstrom durchgeführt.

Es ergaben sich folgende Werte (für eine Elektrolyttemperatur von 21°):

a) mit Wasserstoff

Druck in	0	2	3	5	8	10 atü
Widerstand:	500	510	516	527	546	558 Ohm

Elektrolyt: 1 norm. H_2SO_4.

[1]) PFLEIDERER, J., Handb. d. techn. Elektroch. von V. Engelhardt. Bd. II, 1. Teil. 1933. [2]) FANJUNG, J., Z. physik. Chem. 14 (1894) 673.

b) mit Sauerstoff

Druck	0	3	5	7	8	atü
Widerstand:	504	524	543	559	567	Ohm

Elektrolyt: 1 norm. H_2SO_4.

Eine Drucksteigerung auf das Zehnfache vergrössert demnach den Widerstand um etwa 11 bzw. 15%. Es zeigt sich also, dass die Druckerzeugung mit Sauerstoff eine schnellere Abnahme der Leitfähigkeit zur Folge hat, wie ja auch die Löslichkeit dieses Gases grösser ist als die des Wasserstoffs.

b) Übergangswiderstände.

1. Versuche zur Überspannung des Wasserstoffs.

Eine durch Druck erzielbare Verminderung der Elektrodenpotentiale kann natürlich nur die Überspannung, nicht aber die Zersetzungsspannung betreffen, da ja die Gleichgewichtsspannung der Knallgaskette mit steigendem Druck zunimmt. Wenn eine Diffusion der Zersetzungsprodukte nicht weitgehend durch geeignete Diaphragmen verhindert wird, so findet sicherlich eine Depolarisation an den Elektroden statt. FAUSER[1]) sowie unabhängig von ihm CASSEL und TÖDT[2]) haben daher die Vermutung ausgesprochen, dass die beobachteten Ersparnisse an elektrischer Energie durch einen Energieverlust infolge Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte ausgeglichen werden können.

Für eine Entscheidung über diese Möglichkeit fehlt aber die experimentelle Grundlage, solange nur die totale Badspannung in Abhängigkeit von der Stromstärke untersucht wird.

Mit der Druckbeeinflussung der Wasserstoffüberspannung haben sich zuerst HARKINS und ADAMS[3]) befasst. Während sie praktische Unabhängigkeit vom Druck in dem Bereich zwischen 20 mm *Hg* und 3 atü feststellten, ergab eine etwas spätere Untersuchung von GOODWIN und WILSON[4]) eine jähe Erhöhung der Überspannung mit abnehmendem Druck. Diese widersprechenden Resultate wurden beide gewonnen durch direkte Messung des Potentials der gerade eben Wasserstoff entwickelnden Kathode gegen eine ruhende H_2-Elektrode im gleichen Elektrolyten und unter gleichem Wasserstoffdruck. Die

[1]) FAUSER, G., G. Chim. ind. appl. (Giornale) **9** (1929) 479. [2]) CASSEL, H. und TÖDT, F., Z. Elektrochem. **36** (1930) 241. [3]) HARKINS, W. D. und ADAMS, H. S., Thesis, Chicago 1914. [4]) GOODWIN, H. M. und WILSON, L. A., Trans. Amer. electrochem. Soc. **40** (1921) 173.

Stromdichte betrug bei einer Elektrodenoberfläche von 0·049 cm² im Mittel 0·07 mA/cm².

Später hat HARKINS mit BIRCHER[1]) neue Messungen an denselben *Ni*-, *Pb*-, *Hg*-Elektroden, aber bei höherer Stromdichte ausgeführt. Hierbei wurde der Potentialunterschied der Versuchselektrode nicht gegen die reversible Wasserstoffelektrode unter gleichem Druck, sondern gegen eine praktisch druckunabhängige Hilfselektrode ($Hg/HgSO_4$/0·1 norm. H_2SO_4) gemessen. Es ergab sich, dass das Potential der unbelasteten Platin-Wasserstoffelektrode bis etwa 100 mm *Hg* hinunter in ausreichender Übereinstimmung ist mit der Theorie, die $E = E_0 + RT/2F \cdot \ln c_H^2/c_{H_2}$ verlangt, dass aber bei noch tieferen Drucken das gemessene Potential etwas positiver ist, als theoretisch vorauszusehen. Die Überspannungsänderung gegenüber dieser reversiblen Hilfselektrode liegt in gleicher Richtung, wie bei den Versuchen von GOODWIN und WILSON, bleibt aber zahlenmässig weit hinter den von diesen Autoren gefundenen Beträgen zurück.

Das Potential der Sauerstoffelektrode wurde allein von NEWBERY[2]) untersucht und soll hiernach im Bereich zwischen Normaldruck und 100 atü konstant sein.

Die genannten Arbeiten benutzen teilweise eine heute nicht mehr als zureichend anerkannte Definition der Überspannung: durch das Erscheinen der ersten Gasbläschen.

Demgegenüber verstehen wir unter „Überspannung" die Spannungsdifferenz, welche zwischen einer belasteten und einer ruhenden, reversiblen Wasserstoff-(Sauerstoff-)elektrode zu messen und von der bei der Elektrolyse angewandten Stromdichte abhängig ist.

Zur Kennzeichnung des Sachverhaltes ist also die Aufnahme von Stromdichte-Potentialdiagrammen bei verschiedenen Drucken notwendig.

Bei den hier vorgenommenen Versuchen wurde immer nur ein Gas abgeschieden und die Gasentwicklung an der Gegenelektrode durch Metallauflösung oder -abscheidung vermieden, wie schon CASSEL und VOIGT[3]) bei Messungen des Kathodenpotentials verfuhren.

Versuchsanordnung.

Zur Messung der Wasserstoffüberspannung befindet sich in dem Elektrolysiergefäss gegenüber der Kathode eine Normalwasserstoffelektrode, die durch eine

---

[1]) BIRCHER, S. J. und HARKINS W. D., J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 2890.
[2]) NEWBERY, E., J. chem. Soc. London **105** (1914). [3]) CASSEL, H. und VOIGT, I., Z. Ver. dtsch. Ing. **77** (1933) 636.

LUGGINsche Kapillare mit der Kathode leitend verbunden ist. Die Vergleichselektrode, ein von Wasserstoff umspültes, platiniertes Platinblech innerhalb einer Glasglocke, wird durch ein Gaszuleitungsrohr gespeist, das nebenbei Wasserstoff in den äusseren Elektrolyten treten lässt, um diesen mit dem Gase zu sättigen; die Anode ist ein Zinkstab in Zinksulfatlösung, die in Kieselsäuregel aufgesaugt und in einem Diaphragma eingeschlossen ist.

Die Elektrolysierzelle befindet sich in einem Autoklaven, der mit gasdichten Stromdurchführungen und einem Thermometerstutzen versehen ist.

Bei Vorversuchen stellte sich heraus, dass das Potential der Wasserstoffelektrode durch Verunreinigungen wesentlich beeinflusst wird. Der verwendete komprimierte Elektrolytwasserstoff enthielt nachweisbare Spuren von übelriechenden Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff; letzterer verschiebt das Potential der Wasserstoffelektrode zu positiveren Werten. Dem Autoklaven wurde daher ein zweiter Autoklav vorgeschaltet. Dieser, der unmittelbar an die Wasserstoffbombe angeschlossen war, enthielt Waschflaschen mit Chromschwefelsäure bzw. Kaliumpermanganat und ein elektrisch geheiztes Rohr mit Palladiumasbest.

Die Wasserstoffüberspannung, d. h. das Potential zwischen Kathode und umkehrbarer Wasserstoffelektrode wurde nach der Kompensationsmethode gemessen, die Stromdichte an der Kathode durch eine Potentiometerschaltung in den Grenzen zwischen 0·3 und 3·3 mA/cm² stufenweise geändert.

Als Kathode diente ein Platinblech von der Grösse 10 · 10 · 0·2 mm, welches konkav gegen die LUGGIN-Kapillare gebogen und an den Kanten sowie auf der Rückseite mit Glasfluss überzogen war. Für die Messungen an anderen Metallen wurde das *Pt*-Blech galvanisch mit dem betreffenden Metall bedeckt und so eine Elektrodenoberfläche von sehr gleichmässiger Struktur geschaffen.

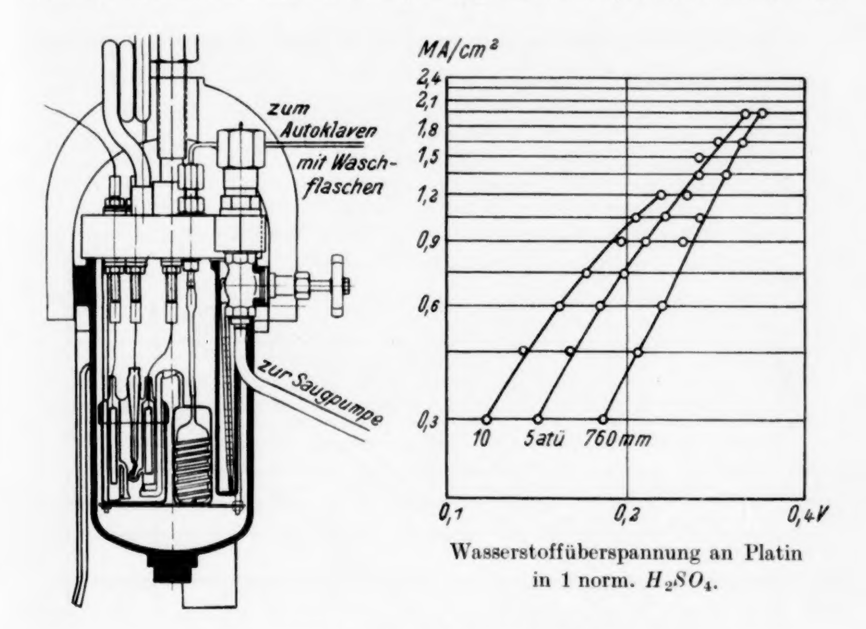
Die Versuchsergebnisse am reinen Platin sind aus dem folgenden Schaubild ersichtlich. Die Reproduzierbarkeit lässt zu wünschen übrig und ist nur bei den kleineren Stromdichten befriedigend.

In den für industrielle Zwecke gebauten Druckzersetzern werden Nickelelektroden verwendet. CASSEL und VOIGT[1]) haben bereits die Überspannung an diesem Material in sauren und alkalischen Elektrolyten untersucht. Diese Messungen wurden in 1 norm. H_2SO_4 bei stetiger Temperatur von 19° C wiederholt und zwar in dem Druckintervall zwischen 15 mm *Hg* und 18 atü. Bei Erniedrigung des Druckes vom Normaldruck auf 15 mm *Hg* steigt die U. um 85 mA, bei Druckerhöhung auf das Zehnfache sinkt sie um 40 mA. Diese Werte gelten für eine mittlere Stromdichte von 1 mA/cm².

Hier seien die älteren Versuchsergebnisse zum Vergleich angeführt.

---

[1]) Siehe Anm. 3, S. 73.



Wasserstoffüberspannung an Platin in 1 norm. H_2SO_4.

Wasserstoffüberspannung an Nickel (Cassel und Voigt).

mA/cm²	0	5	10	15 atü	
0·12	0·243	0·229	0·223	0·220	Volt
1·26	0·255			0·233	,,
1·48	0·267	0·252	0·248	0·243	,,
1·83	0·274	0·261		0·254	,,
2·41	0·288	0·276	0·272	0·268	,,
3·06		0·287	0·284	0·280	,,
3·65	0·307	0·296	0·292		
4·38	0·319	0·307	0·302	0·297	,,

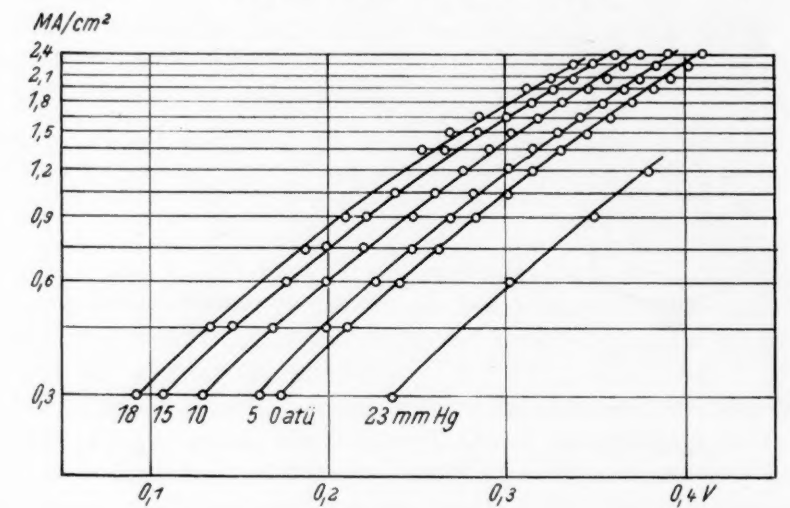
Eigene Messungen.

Wasserstoffüberspannung an Nickel.

mA/cm²	23 mm	0	5	10	15	18 atü	
0·3	0·235	0·174	0·160	0·128	0·105	0·090	Volt
0·45		0·212	0·198	0·172	0·146	0·133	,,
0·6	0·301	0·240	0·227	0·198	0·177		,,
0·75	0·325	0·263	0·251	0·224	0·198	0·187	,,
0·9	0·346	0·286	0·271	0·249	0·221	0·206	,,
1·05		0·301	0·286	0·264	0·240		,,
1·2	0·380	0·314	0·301	0·280			,,
1·35		0·331	0·314	0·291	0·266	0·252	,,
1·5		0·344	0·328	0·308	0·286	0·272	,,

Wasserstoffüberspannung an Nickel (Fortsetzung).

mA/cm²	23 mm	0	5	10	15	18 atü
1·65		0·359	0·342	0·320	0·299	0·286 ,,
1·8		0·373	0·356	0·335	0·313	,,
1·95		0·384	0·366	0·348	0·327	0·313 ,,
2·1		0·396	0·377	0·360	0·341	0·327 ,,
2·25		0·401	0·385	0·369	0·354	0·338 ,,
2·4		0·408	0·392	0·377	0·361	,,

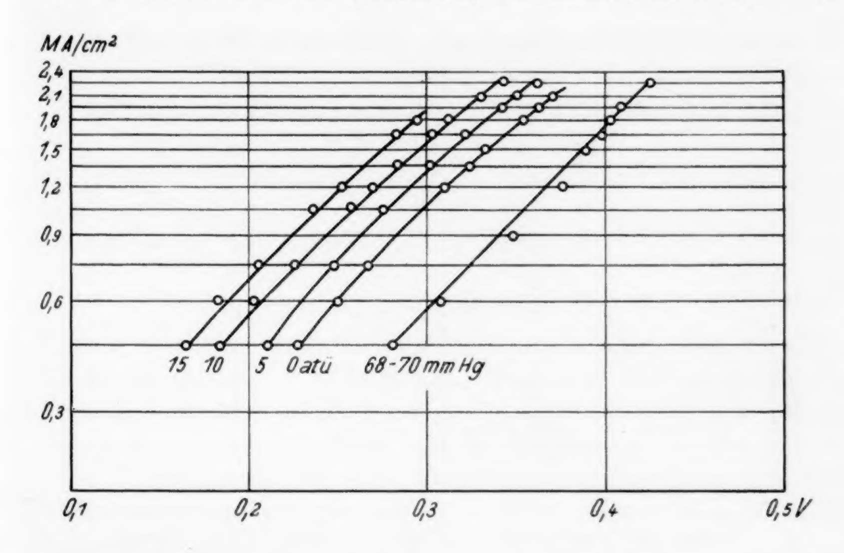


Bei öfterer Wiederholung der Messungen unter denselben Bedingungen traten Abweichungen von höchstens ± 0·001 Volt auf.

Versuche mit Silberkathode wurden zunächst in 1 norm. H_2SO_4 ausgeführt.

Überspannung an *Ag*-Kathode bei 20° C..

mA/cm²	70 mm	0	5	10	15 atü
0·45	0·286	0·225	0·208	0·183	0·161 Volt
0·6	0·305	0·248		0·202	0·179 ,,
0·75		0·270	0·249	0·225	0·203 ,,
0·9	0·350	0·285			,,
1·05		0·298	0·271	0·252	0·235 ,,
1·2	0·376	0·308		0·269	0·250 ,,
1·35	0·390	0·322	0·301	0·279	0·266 ,,
1·5	0·391	0·335		0·295	,,
1·65	0·398		0·322	0·301	0·280 ,,
1·8	0·403	0·355		0·313	0·297 ,,
1·95	0·411	0·365	0·345	0·333	,,
2·1		0·373	0·351		,,
2·25	0·426		0·364	0·342	,,

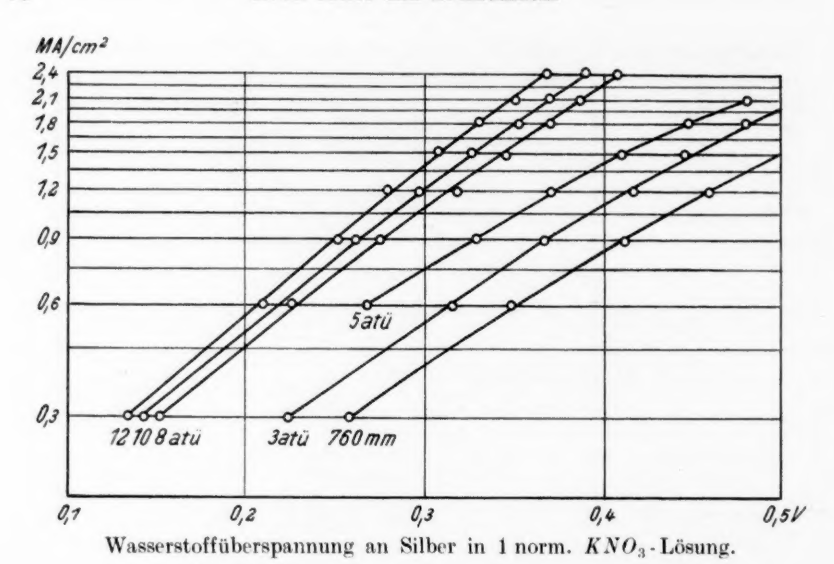


Die Erniedrigung der Überspannung bei Druckerhöhung auf das Zehnfache beträgt hier bei mittleren Stromdichten 0·048 Volt, bei höheren Stromdichten 0·040 Volt. Diese Werte sind mit einer Genauigkeit von ± 0·0005 Volt dreimal reproduziert worden. Unterhalb 1 mA/cm² ist jedoch die Streuung etwas stärker.

Ferner wurden Messungen mit *Ag*-Kathode in 1 norm. KNO_3-Lösung vorgenommen, deren Ergebnisse hier folgen:

mA/cm²	760 mm	3	5	8	10	12 atü
0·3	0·259	0·223		0·151	0·143	0·134 Volt
0·6	0·349	0·314	0·270	0·226	0·218	0·208 „
0·9	0·415	0·370	0·327	0·277	0·265	0·255 „
1·2	0·459	0·422	0·372	0·320	0·299	0·281 „
1·5	0·499	0·450	0·413	0·349	0·328	0·308 „
1·8	0·528	0·481	0·451	0·373	0·353	0·333 „
2·1	0·548	0·506	0·483	0·391	0·374	0·354 „
2·4				0·407	0·392	0·370 „

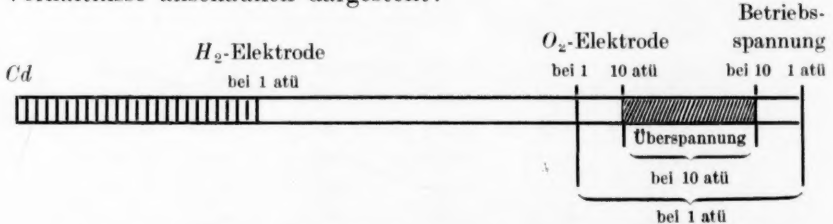
Die Überspannung wird hier bei derselben Drucksteigerung durchschnittlich um das dreieinhalbfache des im sauren Bade erzielten Betrages herabgesetzt. Das aus dem Schaubild (S. 78) ersichtliche Ansteigen der Überspannung mit der Stromdichte ist offenbar der Konzentrationspolarisation durch *OH*-Ionen zuzuschreiben.



Wasserstoffüberspannung an Silber in 1 norm. KNO_3-Lösung.

2. Versuche zur Überspannung des Sauerstoffs.

Die Sauerstoffüberspannung ist nicht in der einfachen Art messbar, wie die des Wasserstoffs, denn es gibt keine reversible Sauerstoffelektrode. Als Ersatz dafür wurden reversible PbO_2- oder *Cd*-Elektroden benutzt, deren Potentiale in dem untersuchten Druckbereich als unabhängig vom Druck anzunehmen sind. Daher muss der Einfluss des Druckes auf das Ruhepotential der idealen Sauerstoffelektrode rechnerisch berücksichtigt werden. In nachstehender Skizze sind diese Verhältnisse anschaulich dargestellt:



Hierbei sind die unten wiedergegebenen Resultate über die Betriebsspannungen bei der Elektrolyse vorweggenommen.

Ferner sei bemerkt, dass im Hinblick auf die Elektrodenprozesse ein Zusammenhang der Überspannung mit der Art der Anionen des Elektrolyten zu erwarten ist. Es hat also deshalb keinen Sinn, von der Sauerstoffüberspannung an einer bestimmten Elektrode schlechthin zu sprechen, vielmehr ist — abweichend von den Verhältnissen

bei der Wasserstoffentwicklung — die Angabe der Anionen notwendig, bei deren Entladung der Sauerstoff entsteht.

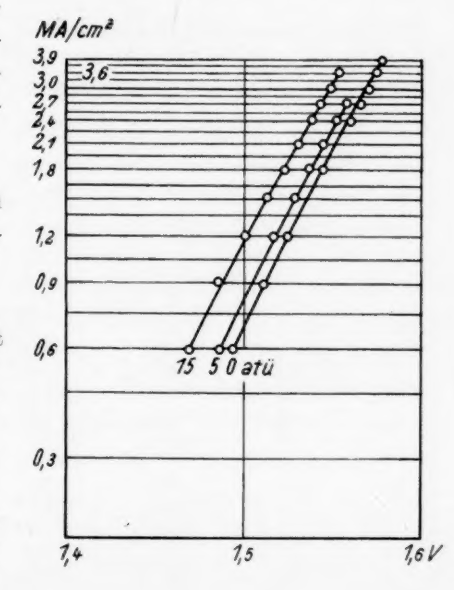
Das benutzte Gerät war in den wesentlichen Teilen dasselbe, wie bei den vorhergehenden Versuchen unter Wasserstoffdruck. Infolge der grossen Reinheit des Sauerstoffes beschränkte sich die Vorbehandlung des Gases auf eine Sättigung mit Wasserdampf, um eine Konzentrierung des Elektrolyten zu vermeiden.

Anodische Überspannung am PbO_2.

Für Vorversuche diente eine Bleidioxydplatte als Bezugselektrode. Die Anode war Blei, d. h. die früher beschriebene Platinelektrode war sorgfältig verbleit worden. Die Kathode bestand aus einer negativen entladenen Akkumulatorplatte. Da der Wasserstoff am Blei erst bei hoher Überspannung frei wird, andererseits zur Reduktion des Bleisulfats verbraucht wird, so können nur Spuren von Wasserstoff im Elektrolyten gelöst sein.

Bei eingeschaltetem Strom und nicht zu kleiner Stromdichte sinkt das Potential zwischen der Bleidioxydelektrode und der Bleianode, die sich in 1 norm. H_2SO_4 befinden, von etwa 1·8 Volt bis auf einen konstanten Endwert herab. Wenn dieser erreicht ist, ist die Anode mit einer gleichmässig dichten Schicht von PbO_2 bedeckt.

Von den gemessenen Potentialdifferenzen ist die jeweilige Zersetzungsspannung des Wassers abzuziehen, um auf die wahre Sauerstoffüberspannung zu kommen.



Sauerstoffüberspannung an PbO_2 in saurer 1 norm. SO_4-Ionenlösung.

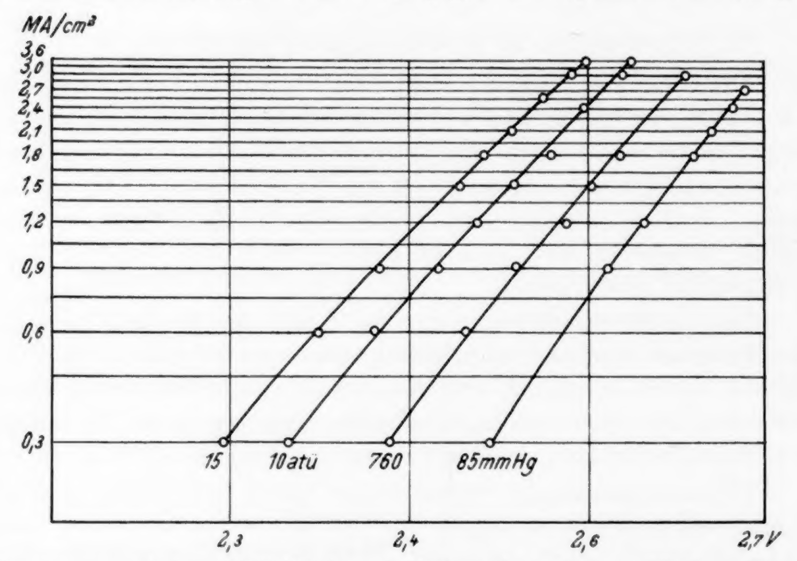
mA/cm²	760 mm	5	15 atü
0·6	0·255	0·247	0·212 Volt
0·9	0·274		0·229 „
1·2	0·287	0·280	0·245 „
1·5	0·298	0·291	0·258 „
1·8	0·306		0·267 „
2·1	0·317	0·308	0·276 „
2·4	0·323	0·313	0·281 „
2·7	0·327	0·321	0·287 „
3·0	0·335		0·294 „
3·3	0·339		0·299 „

Die Sauerstoffüberspannung wird bei Druckerhöhung

a) von 0 auf 5 atü erniedrigt um 16 bis 18 mV,

b) von 0 auf 15 atü erniedrigt um 40 bis 42 mV.

Das Verhalten einer Platinanode unter Überdruck wurde in 1 norm. H_2SO_4 + 1 norm. $CdSO_4$-Lösung untersucht. Für diese Versuche diente als Vergleichselektrode $Cd/CdSO_4/1$ norm. H_2SO_4, deren Potential in ionennormaler Lösung = 0·400 Volt gegen die H_2-Elektrode beträgt.



Spannungen zwischen Cd-Elektrode und Platinanode in 2 norm. SO_4 Ionenlösung.

Um aus den gefundenen Grössen die wahre Sauerstoffüberspannung abzuleiten, muss man das Potential der Cd-Elektrode gegen das für den jeweiligen Druck errechnete Gleichgewichtspotential der Sauerstoffelektrode in Abzug bringen.

Überspannung der Platinanode in saurer 2 norm. SO_4-Ionenlösung bei 19°.

mA/cm²	85 mm	0	10	15 atü	
0·3	0·811	0·746	0·677	0·641	Volt
0·6		0·791	0·728	0·695	„
0·9	0·891	0·826	0·763	0·730	„
1·2	0·909	0·854	0·787		„
1·5		0·867	0·810	0·775	„
1·8	0·939	0·883	0·829	0·792	„
2·1	0·948	0·897		0·807	„
2·4	0·960	0·909	0·849		„
3·0		0·921	0·867	0·838	„
3·3		0·928	0·873	0·846	„

Die Sauerstoffüberspannung am Platin wird also bei Drucksteigerung auf 10 atü um 50 bis 60 mV herabgesetzt.

Ferner wurde das Platinblech gegen eine Chromnickelstahlanode (29·2% *Cr*, 20·4% *Ni*) vertauscht und als Elektrolyt Cadmiumnitrat verwendet.

Sauerstoffüberspannung an *Cr*–*Ni*-Stahl in neutraler 2 norm. NO_3-Ionenlösung.

mA/cm²	0	10 atü
0·9	0·110	0·062 Volt
1·05	0·129	0·081 „
1·2	0·146	0·096 „
1·35	0·162	0·113 „
1·5	0·177	0·127 „
1·65	0·190	0·140 „
1·8	0·201	0·152 „
1·95	0·213	0·163 „
2·1	0·222	0·173 „
2·25	0·235	0·186 „

MA/cm²
2,4
2,1
1,8
1,5
1,2
1,0
0,1
0,2 V
10 atü
0 atü

Die Überspannung des Sauerstoffs wird hiernach bei Verzehnfachung des Druckes durchschnittlich um 50 mV herabgesetzt.

Die Erklärung des somit an Kathode und Anode festgestellten Druckeinflusses auf die Überspannung ist zweifellos für beide Elektroden in ähnlichen Ursachen zu suchen. Wie schon in der Arbeit von Cassel und Voigt ausgeführt wurde, bietet die Tafelsche Theorie[1]), welche die Molekülbildung aus den entladenen Atomen für die Überspannung verantwortlich zu machen sucht, keine befriedigende Deutung des Druckeffektes.

Die neuere zuerst von Butler[2]) entwickelte Anschauung, welche auf der Voraussetzung beruht, dass der Entladungsvorgang zeitbestimmend für die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses der Molekülbildung aus den Wasserstoffionen ist, lässt dagegen einen Einfluss des Druckes in dem beobachteten Sinne voraussehen. Die Aktivierung, die der Übergang aus dem Ionenzustand in den adsorbierten Atomzustand verlangt, wird durch die an der Helmholtzschen Doppelschicht liegende Elektrodenspannung befördert. Die beiden Anteile dieser Spannung, Gleichgewichtspotential und Überspannung, können

[1]) Tafel, A., Z. physik. Chem. **34** (1900) 200. [2]) Butler, I. A. V., Trans. Faraday Soc. **19** (1924) 379. — Volmer, M. und Erdey-Gruz, T., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203.

für die Erzielung einer bestimmten Stromstärke beliebig auf das gesamte Spannungsgefälle verteilt sein. Eine Vergrösserung des negativen Elektrodenpotentials muss einem Schwinden der Überspannung entsprechen. Eine solche Vergrösserung wird nun durch Erhöhen der Lösungstension des Wasserstoffs infolge Drucksteigerung bewirkt.

Diese Theorie lässt sich sinngemäss auch auf die anodischen Vorgänge anwenden.

Man erhält daraus für die Abhängigkeit der Überspannung vom Gasdruck die Formel:

$$-\eta = \frac{RT}{dF} \cdot (\ln J - \ln c_l + \ln k) + \frac{1-\beta}{\alpha}\left[E_{r_1} + \frac{RT}{T} \cdot \ln c_l - \frac{RT}{nF} \cdot \ln P\right]$$

worin η die Überspannung,
J die Stromdichte,
E_{r_1} das Gleichgewichtspotential der H_2-Elektrode bei 1 atü,
c_l die Wasserstoffionen- bzw. Hydroxylionenkonzentration der Lösung,
P den Druck,
n die Wertigkeit des H_2- bzw. O_2-Gases,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur bedeutet.

Dementsprechend sollte die Abnahme der Überspannung bei Verzehnfachung des Druckes etwa 30 mV betragen. Diese Druckabhängigkeit der Überspannung würde auch bei Berücksichtigung des elektrokinetischen Potentials nach der Theorie von A. Frumkin[1]) bestehen bleiben.

Die Versuche ergaben für die verschiedenen Kathoden folgende Änderung der Überspannung bei einer Drucksteigerung um das Zehnfache:

Nickel zwischen 0·036 bis 0·043 Volt
Silber ,, 0·037 bis 0·046 ,,

Der theoretische Wert ist also bei den Versuchen bis zu 50% überschritten.

Für die Herabsetzung der anodischen Überspannung durch Verzehnfachung des Druckes ergab sich im Mittel

an *Pt* 55 mV, an PbO_2 30 mV, an *Cr–Ni* 50 mV.

also wiederum eine starke Überschreitung des theoretischen Wertes von 15 mV.

Man muss daher annehmen, dass eine in der Theorie nicht berücksichtigte Ursache mitspielt.

[1]) Frumkin, A., Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 121 bis 133.

Die Kennzeichnung der aktiven Zustände des Systems Magnesiumoxyd | Eisenoxyd durch ihre katalytischen Wirksamkeiten gegenüber dem Stickoxydulzerfall.

(80. Mitteilung[1]). Aktive Oxyde.)

Von

Gustav F. Hüttig, Wilhelm Novák-Schreiber und **Herbert Kittel.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 9. 34.)

Es wird ein Gemisch von Magnesiumoxyd und Eisenoxyd im molaren Verhältnis 1:1 auf verschieden hohe Temperaturen während verschieden langer Zeiten erhitzt. Von den so entstandenen Präparaten wird die magnetische Suszeptibilität und die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem Zerfall des Stickoxyduls bei verschiedenen Temperaturen festgestellt. Die hohe katalytische Aktivität der vom Gemisch ($MgO + Fe_2O_3$) zu der chemischen Verbindung (kristallisiertes $MgFe_2O_4$) führenden Zwischenformen beruht auf der intermediären Bildung eines einheitlichen Stoffes, welcher gegenüber der Reaktion des Stickoxydulzerfalles durch die Aktivierungswärme von $q = 37960$ cal gekennzeichnet ist.

1. Problemstellung.

Der Übergang der Oxydgemische $ZnO \mid Cr_2O_3$[2]), $ZnO \mid Fe_2O_3$[3,7]), $MgO \mid Fe_2O_3$[4]), $BeO \mid Fe_2O_3$[5,7]), $MgO \mid Cr_2O_3$[6,7]), $CaO \mid Fe_2O_3$[6,7]), $SrO \mid Fe_2O_3$[8]), $BaO \mid Fe_2O_3$[8]), $MgO \mid Al_2O_3$[7]) und wahrscheinlich der meisten Gemische eines zweiwertigen mit einem dreiwertigen Metalloxyde zu den fertig kristallisierten chemischen Verbindungen vollzieht sich auf dem Wege über sehr aktive Zwischenformen. Die an den Systemen Erdalkalioxyd $\mid Fe_2O_3$[9]) vorgenommenen Untersuchungen führten zu

[1]) 79. Mitteilung: Hüttig, G. F. und Steffel, O., Kolloid-Z. **68** (1934) 178. [2]) 50. Mitteilung: Hüttig, G. F., Radler, H. und Kittel, H., Z. Elektrochem. **38** (1932) 442. — Hüttig, G. F., Kittel, H. und Radler, H., Naturwiss. **20** (1932) 639. [3]) 59. Mitteilung: Kittel, H. und Hüttig, G. F., Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933) 26. [4]) 64. Mitteilung: Kittel, H. und Hüttig, G. F., Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 209. 72. Mitteilung: Rosenkranz, E., Steiner, B., Kittel, H. und Hüttig, G. F., Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 22. [5]) 69. Mitteilung: Hüttig, G. F. und Kittel, H., Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 833. [6]) 73. Mitteilung: Kittel, H. und Hüttig, G. F., Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934) 193. [7]) 75. Mitteilung: Hüttig, G. F., Zinker, D. und Kittel, H., Z. Elektrochem. **40** (1934) 306. [8]) 78. Mitteilung: Kittel, H. und Hüttig, G. F., Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934) 256. [9]) 78. Mitteilung: Kittel, H. und Hüttig, G. F., Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934) 256.

der Vorstellung, dass die aktiven Zustände im Sinne W. JANDERS[1]) etwa in amorphen Reaktionshäuten bestehen, welche die Ausgangsstoffe teilweise bedecken oder ganz umhüllen, ohne dass der Kern durch irgendwelche Veränderungen auch schon in Mitleidenschaft gezogen worden wäre. Ausgehend von den Erdalkalicarbonaten (statt direkt von den Oxyden) war es möglich anzugeben, der wievielte Teil des Reaktionsgemisches jeweils im Zustande der aktiven amorphen Reaktionshaut vorliegt und es war ferner möglich, die magnetische Suszeptibilität zu berechnen, welche die die Reaktionshaut bildende Masse im reinen isolierten Zustande haben würde. Die Übergänge der amorphen Reaktionshaut in den kristallisierten, nicht mehr aktiven Erdalkaliferrit beginnen erst in einem verhältnismässig späten Zeitpunkt des Reaktionsverlaufes.

In einigen Arbeiten der Schule G.-M. SCHWABS, wie z. B. in derjenigen von G.-M. SCHWAB und H. SCHULTES[2]) oder G.-M. SCHWAB, R. STAEGER und H. H. v. BAUMBACH[3]) wird wohl das erstemal das katalytische Verhalten einer ganzen Stoffklasse an möglichst einfachen Gasreaktionen in solchem Umfange und mit solcher Systematik durchgeführt, dass dann durch Anwendung des bekannten ARRHENIUSschen Gesetzes $k = n \cdot e^{-q/RT}$ für den Katalysator „quantitativ definierte unabhängig von den Versuchsbedingungen für den Vorgang charakteristische Grössen angegeben und verglichen werden" können. Aus zwei bei verschiedenen Temperaturen T an der Einheitsmenge des Katalysators gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k ergeben sich auf Grund der obigen Gleichung als Naturkonstanten des Katalysators gegenüber der katalysierten Reaktion die Grössen q und n, welche in komplikationsfreien Fällen eine klare naturwissenschaftliche Bedeutung besitzen.

Im Nachfolgenden wird in der gleichen Weise versucht, die von einem Gemisch $MgO | Fe_2O_3$ zu dem fertigen kristallisierten Magnesiumferrit[4]) führenden aktiven Zwischenstufen durch Feststellung der Grössen q und n gegenüber der Reaktion des Stickoxydulzerfalles zu kennzeichnen und im Verein mit Beobachtungen über den zeitlichen Ablauf und die magnetischen Veränderungen zu einem Bild und viel-

[1]) JANDER, W. und SCHEELE, W., Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 56. JANDER, W., Z. angew. Ch. **47** (1934) 235. [2]) SCHWAB, G.-M. und SCHULTES, H., Z. physik. Chem. (B) **9** (1930) 265. [3]) SCHWAB, G.-M., STAEGER, R. und v. BAUMBACH, H. H., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 65. [4]) Vgl. auch KRAUSE, O. und THIEL, W., Ber. dtsch. keram. Ges. **15** (1934) 101, 111, 169.

leicht auch zu einer vertiefteren Deutung der Genesis dieser Reaktionen innerhalb des Katalysators zu gelangen. So sehr verschieden die Deutungen über die gegenseitige katalytische Beeinflussung der in einem Katalysator enthaltenen Komponenten sein mögen[1]), so stimmen fast alle darin überein, dass ihre Überlegungen an Anordnungen im Katalysator vorgenommen werden, welche nicht einem Minimum an freier Energie entsprechen, also mit der Zeit anderen stabileren Zuständen zustreben müssen. Das vorliegend untersuchte System betrifft einen Fall, bei welchem das Reaktionsziel der beiden an ihren gemeinsamen Grenzflächen katalytisch wirksamen Phasen eine vollständige chemische Vereinigung derselben unter Bildung neuer stabiler Kristalle ist.

2. Die Versuchsanordnung.

Diese ist im wesentlichen gleich einer schon früher[2]) beschriebenen Anordnung. Im oberen Tubus des Gefässes *B* befand sich noch eine zweite Öffnung, durch welche aus einer Stahlflasche Stickoxydul eingeführt werden konnte und die nach erfolgter Füllung verschlossen wurde. Bei allen hier beschriebenen Versuchen wurden dem Katalysator 563 cm³ (gemessen bei konstanter Zimmertemperatur) pro Stunde des reinen, mit Calciumchlorid, Natronkalk und zuletzt zwecks Einhaltung eines konstanten Wasserdampfdruckes mit stets der gleichen konzentrierten Schwefelsäure getrockneten Stickoxyduls zugeführt. Bei allen Versuchen betrug die Einwaage des Katalysators im Katalysatorrohr 0·8 g = $4 \cdot 10^{-3}$ Mole $MgO \cdot Fe_2O_3$. Der Katalysator wurde ohne jede weitere Vorbereitung so eingeführt, wie er bei den im Abschnitt 3 beschriebenen Verfahren erhalten wurde. Die Lötstelle des Thermoelementes war von einem Schutzrohr aus Pythagorasmasse umgeben und befand sich an stets der gleichen Stelle im Katalysator eingebettet. Die ganze Anordnung ohne Katalysator tätigt selbst bei den höchsten von uns angewendeten Temperaturen keinen Zerfall des Stickoxyduls. Für die abziehenden Gase genügt statt der Wasserkühlung *L* eine Luftkühlung. Das Volumen des pro Stunde aus dem Katalysatorofen abziehenden Gases wurde unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen gemessen wie das eintretende Gas, so dass der prozentuale Umsatz im Katalysatorofen durch Vergleich dieser beiden Grössen festgestellt werden konnte; der Übergang von je 1 cm³ in 1·5 cm³ entspricht einem 100%igen Umsatz im Ofen. Das Volumen des abziehenden Gases wurde bestimmt, indem die aus dem Gefäss *J* verdrängte Flüssigkeit in ein geeichtes massanalytisches Gefäss einfloss. Ausserdem war eine Vorrichtung vorhanden, welche für die Konstanthaltung des Niveaus der

[1]) Vgl. die diesbezüglichen Kapitel bei G.-M. Schwab, „Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik", Verlag Springer, Berlin 1931, insbesondere die diesbezüglichen Anschauungen von H. S. Taylor, Mittasch, Willstätter, Schwab und Pietsch, Cassel u. a. Vgl. ferner die zusammenfassende Arbeit über die Zusammenhänge zwischen Katalysatorstruktur und chemischer Umsetzung von Eckell, J., Z. Elektrochem. **39** (1933) 423, 433, 807, 855. [2]) Hüttig, Zinker und Kittel, loc. cit. S. 307, Fig. 2.

Kochsalzlösung in dem Gefäss J sorgte. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, dass alle Versuche unter streng vergleichbaren Verhältnissen durchgeführt wurden. Im Nachfolgenden bezeichnen wir die Ofentemperatur, bei welcher die Katalyse stattfand, mit t_2.

3. Herstellung der Präparate.

Das Magnesiumoxyd wurde in der gleichen Weise wie früher[1]) erhalten, indem das „chemisch reine" Magnesiumcarbonat von E. DE HÄEN 2 Stunden lang im elektrischen Ofen auf 540° erhitzt und dann zerrieben wurde, worauf es einen Glühverlust von 1·40% hatte.

Das Eisenoxyd wurde aus einem nach der Arbeitsvorschrift von HÜTTIG und GARSIDE[2]) hergestellten Eisenhydroxyd durch 2stündiges Erhitzen über dem voll aufgedrehten Bunsenbrenner dargestellt.

Diese beiden Oxyde wurden im Verhältnis $1\,MgO:1\,Fe_2O_3$ vermischt und genau so wie früher[1]) in einer Achatreibschale verrieben. Aus dieser Mischung wurden zwei Reihen von Präparaten hergestellt. Die Präparate der Reihe a) sind entstanden, indem verschiedene Anteile der Mischung während 6 Stunden auf die „Darstellungstemperatur" $= t_1 = 450°$ bzw. 600°, 680° und 750° erhitzt wurden. Die Präparate der Reihe b) unterscheiden sich von der vorigen nur dadurch, dass die Erhitzungsdauer nicht 6, sondern 12 Stunden betrug. Keine der beiden Reihen (auch die Reihe a) nicht) ist somit völlig identisch mit den früher[1]) untersuchten Präparaten, da dort jedes Präparat aufeinanderfolgend die Vorgeschichte der bei den tieferen Temperaturen dargestellten Präparate mitmachte, was hier nicht der Fall ist.

Im Nachfolgenden bedeutet z. B. die Bezeichnung $(MgO \mid Fe_2O_3)_{680/12}$ dasjenige Präparat, welches durch 12stündiges Erhitzen bei der Darstellungstemperatur $= 680°$ entstanden ist.

4. Die Ergebnisse.

A. Die Vorversuche

stellten zunächst fest, dass die günstigsten Versuchstemperaturen $= t_2$ etwa in dem Intervall von 500° bis 625° liegen. Es wurde ferner festgestellt, dass die von dem Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{470/12}$ in unserer Versuchsanordnung zersetzten Prozente $= \alpha$ des gesamten Stickoxyduls sich durch die Beziehung $\log \alpha = K_1/T + K_2$ (wobei K_1 und K_2 empirisch bestimmte Konstanten sind) wiedergeben lassen, insolange das α nicht höhere Werte als etwa 40% annimmt; darüber hinaus tritt die bekannte Erscheinung zutage, dass sich mit steigender Temperatur die α-Werte dem Betrag von 100% asymptotisch nähern; aber auch zu niedrige α-Werte (etwa unter 5%) haben den Nachteil einer grossen Empfindlichkeit auf Versuchsfehler; damit waren auch in dieser Beziehung die Grenzen unserer Versuche mit $\alpha = 5\%$ bis $\alpha = 40\%$ festgelegt. Schliesslich zeigte das gleiche Präparat $(MgO \mid$

[1]) KITTEL und HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 209. [2]) 14. Mitteilung: HÜTTIG, G. F. und GARSIDE, H., Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929) 49 Gruppe A.

$Fe_2O_3)_{470/12}$ bei 539° $\alpha = 30\cdot00\%$; als hierauf die Ofentemperatur bis 625° gesteigert wurde und während des schrittweisen Anstieges fünf weitere katalytische Messungen durchgeführt und die Temperatur dann wieder auf 539° gesenkt wurde, so wurde jetzt $\alpha = 30\cdot85\%$ gemessen. Während in diesem Falle immerhin bei der angegebenen Behandlung eine kleine Aktivitätssteigerung eine entsprechend kleine fortschreitende Änderung im Katalysator anzeigte, konnte bei den bei höheren Temperaturen dargestellten Präparaten bei einer ähnlichen Behandlung im Katalysatorofen überhaupt keine Veränderung der Wirksamkeit mit der Zeit festgestellt werden. Schliesslich interessieren noch die katalytischen Wirksamkeiten der einzelnen ungemischten Komponenten: Das Eisenoxyd führt im ganzen Temperaturintervall von 400° bis 620°[1]) überhaupt keinen nachweisbaren Zerfall des Stickoxyduls herbei. 0·8 g MgO entsprechend $198 \cdot 10^{-4}$ Molen ergaben bei 400° $\alpha = 0\cdot0\%$, bei 500° $\alpha = 26\%$ und bei 550° $\alpha = 79\%$. Die Farbe unseres ungemischten Eisenoxyds war 7 ng, das Schüttgewicht $= \varrho = 1\cdot722$, die magnetische Massensuszeptibilität $= \chi = 36\cdot62 \cdot 10^{-6}$. Die entsprechenden Daten für das reine Magnesiumoxyd waren $= \varrho = 1\cdot600$ und $\chi = -0\cdot5 \cdot 10^{-6}$.

B. Die Ergebnisse der Hauptversuche

sind in der Tabelle 1 niedergelegt. Bei der Wiedergabe der magnetischen Messungen ist die gleiche Form und Bezeichnungsweise eingehalten worden, wie dies früher[2]) immer erfolgt ist. Die Rechenwerte der Kolonnen 25 bis 27 finden ihre Erläuterung im nachfolgenden Abschnitt.

5. Die Auswertung der Ergebnisse.

Wir betrachten zunächst die an der Präparatenreihe a) gewonnenen Ergebnisse. Man sieht, dass unter vergleichbaren Umständen bei der Katalyse (d. h. bei konstanter Katalysentemperatur t_2) der katalytische Wirkungsgrad (für welchen uns als Mass die prozentuale Menge $= \alpha$ des umgesetzten Stickoxyduls dient), verhältnismässig noch klein ist bei dem Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{450/6}$, dass er dann bei dem Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{600/6}$ ein hohes Maximum erreicht, um dann bei dem Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{680/6}$ bereits wieder niedrigere Werte anzunehmen und um bei dem Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{750/6}$ auf

---

[1]) Vgl. auch SCHWAB, G.-M. und SCHULTES, H., Z. physikal. Ch. (B) **9** (1930) 270. [2]) KITTEL und HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933) 211, Tabelle 2 und an anderen Orten.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Präparat		Zersetzter prozentualer Anteil $= \alpha$ bei Temperatur des Katalysators $= t_2$ °C										Eigenschaften	
Darstellungstemp. $= t_1$ °C	Darstellungsdauer (Stunden)	α	t_2	α	t_2	α	t_2	α	t_2	α	t_2	Farbe	ϱ = Schüttgewicht
450	6	9·6	509	15·2	529	21·2	533	9·7	509	21·2	535	7 le	1·338
600	6	11·8	504	15·1	512	20·6	521	26·7	530			7 le	1·159
680	6	20·3	525	27·7	537	27·7	532						
750	6	5·1	509	21·1	577	25·3	589					5 ie	1·143
470	12	22·3	527	25·3	533	30·0	539	35·7	550	96·4	625	7 le	1·457
600	12	19·3	516	22·4	520	24·4	522	37·4	540	39·6	543	6 le	1·189
680	12	10·9	507	16·9	523	18·1	525	12·3	508				
750	12	7·1	529	5·7	533	18·8	584					5 ie	1·150

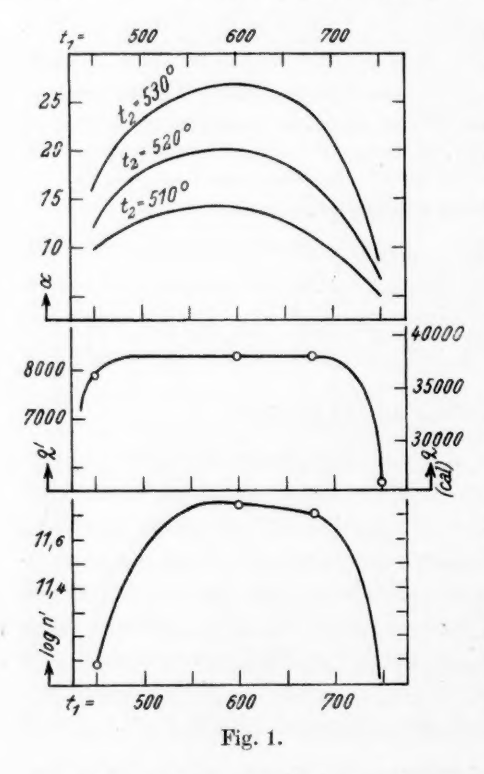


Fig. 1.

ganz niedrige Werte abzusinken. Es machen sich demnach auch hier wieder die aktiven Zwischenstufen geltend (im grössten Ausmasse bei dem Präparat $(MgO\ Fe_2O_3)_{600/6}$), welche allgemein bei dem Übergang eines Oxydgemisches zu der chemischen Verbindung durchschritten werden. In der Fig. 1 ist in dem obersten Feld die Abhängigkeit der α-Werte von der Herstellungstemperatur des Präparates ($= t_1$) graphisch dargestellt. Hierbei bezieht sich die oberste Kurve auf eine Temperatur im Katalysatorofen $= t_2 = 530°$, die mittlere Kurve auf $t_2 = 520°$ und die unterste Kurve auf $t_2 = 510°$. Die zur Konstruktion dieser Kurven erforderlichen Daten sind durch Interpolation der in der Tabelle 1, Kolonnen 3 bis 12 ersichtlichen Beobachtungen erhalten worden.

Tabelle 1.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
vor der Katalyse				Eigenschaften nach der Katalyse						Rechenwerte		
$\chi \cdot 10^6$				Farbe	ϱ = Schüttgewicht	$\chi \cdot 10^6$						
bei 0·5 A	bei 1·0 A	bei 1·5 A	Mittelwert			bei 0·5 A	bei 1·0 A	bei 1·5 A	Mittelwert	q'	log n'	q (cal
28·54	28·60	28·50	28·54	7 le	1·456	28·50	28·50	28·53	28·51	7900	11·08	36130
234·61	218·00	210·0	inkonst.	6 le	1·176	298·3	284·0	276·0	inkonst.	8300	11·74	37960
										8300	11·71	37960
	ferromagnetisch			5 ie	1·150		ferromagnetisch			5700	8·01	26070
28·54	28·54	28·54	28·54	7 le	1·454	28·48	28·48	28·48	28·48	8300	11·73	37960
299·5	284·3	275·0	inkonst.	6 ne	1·159	245·8	221·0		inkonst.	8300	11·80	37960
				5 le	1·41	1246	1224		inkonst.	8300	11·67	37960
	ferromagnetisch			5 ie	1·149		ferromagnetisch			5700	7·94	26070

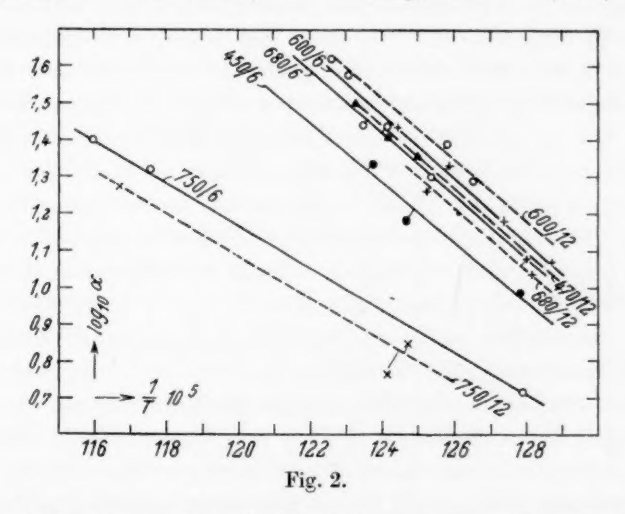


Fig. 2.

Wir stellen ferner fest, dass bei ein und demselben Präparat die Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit α von der Temperatur, bei welcher die Katalyse stattfand ($= t_2°$ C oder $t_2 + 273 = T_2$) sich durch eine Beziehung von der Form $\log_{10} \alpha = -q'/T_2 + \log n'$ wiedergeben lässt. In der Fig. 2 sind auf der Abszissenachse die Werte für $1/T_2$ und auf der Ordinatenachse die zugehörigen Werte für $\log_{10} \alpha$ eingetragen[1]). Die Eignung der obigen Gleichung für die Wiedergabe

[1]) Die Punkte, welche sich auf die bei 680° hergestellten Präparate beziehen, würden allenfalls eine stärkere, sich den bei 750° hergestellten Präparaten annähernde Neigung der durchgelegten Geraden zulassen, als dies in Fig. 2 gezeichnet ist.

unserer Beobachtungsergebnisse kommt darin zum Ausdruck, dass in diesem Koordinatensystem die zu ein und demselben Präparat zugehörigen Punkte in eine Gerade zu liegen kommen. Die speziellen Zahlenwerte, welche hierbei für die Konstanten q' und $\log n'$ bei den einzelnen Präparaten Gültigkeit haben, sind in der Tabelle 1 in den Kolonnen 25 und 26 eingetragen. In der Fig. 2 sind auch die an den Präparaten der Versuchsreihe b) gewonnenen Daten in gleicher Weise (gestrichelt) aufgenommen.

Die Gültigkeit der obigen Relation ist gleichzeitig auch ein Beweis für die Gültigkeit der bekannten ARRHENIUSschen Gleichung $\ln k = -q/RT + \ln n$, wobei k die „Geschwindigkeitskonstante", q die „Aktivierungswärme" und n eine Konstante von bestimmter kinetischer Bedeutung darstellt (vgl. z. B. SCHWAB u. a. O.). Es ist nämlich q (cal) $= 2{\cdot}303 \cdot 1{\cdot}986 \cdot q'$; die Werte für q sind in der Kolonne 27 (Tabelle 1) eingetragen. Die statt auf 1 Mol auf die willkürliche Menge von $40 \cdot 10^{-4}$ Molen festgesetzte Vergleichseinheit bedingt einen Unterschied zwischen $\ln n$ und $\ln n'$ um einen stets konstanten Betrag. Um einen weiteren konstanten Betrag verändert sich ferner dieser Unterschied durch den Umstand, dass wir statt der Geschwindigkeitskonstanten k den Wert a eingesetzt haben; es gilt nämlich $-dv/d\tau = k'a = k$ (Funktion von $[N_2O]$). Wir haben stets mit konstantem $[N_2O]$ gearbeitet, dessen verschiedenartige Abnahmen auch während der Katalyse im Vergleich zu der noch vorhandenen Stickoxydulkonzentration gering waren, so dass bei unseren Versuchen die Grösse (Funktion $[N_2O]$) $=$ einer Konstanten $= k''$ ist, welche allerdings mit Rücksicht auf die mangelnde Kenntnis der Reaktionsanordnung[1]) ihrem Zahlenwerte nach unbekannt bleibt. Wir können also nur feststellen, dass unsere Werte für $\log n'$ sich von den Werten $\log n$ um einen konstanten, im übrigen aber aus unseren Versuchen nicht bestimmbaren Betrag unterscheiden, was aber zur Feststellung der Unterschiede, welche die einzelnen Präparate in dieser Beziehung aufweisen, natürlich auch zahlenmässig vollkommen auslangt. Nach der üblichen Deutung ist in n ein Mass für die Anzahl (Quantität) der katalytisch wirksamen Stellen zu erblicken, wogegen q' bzw. q insofern ein Mass für die Qualität der einzelnen Stellen darstellen,

---

[1]) Vgl. jedoch SCHWAB, G.-M., STAEGER, R. und v. BAUMBACH, H. H., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 65; ferner auch VOLMER, M. und BRISKE, H., Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 81.

als ein höherer q-Wert eine qualitative Verschlechterung der katalytisch wirksamen Stellen bedeutet.

Für die Präparatenreihe a) ist die Abhängigkeit der q-Werte von der Herstellungstemperatur ($=t_1$) im mittleren Felde der Fig. 1 und die Abhängigkeit der $\log n'$-Werte von der Herstellungstemperatur ($=t_1$) im unteren Felde der Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Die katalytische Wirksamkeit des Präparates $(MgO \mid Fe_2O_3)_{450/6}$ ist im wesentlichen schon bedingt durch die Moleküle, welche durch ein $q = 36130$ bis 37960 cal gekennzeichnet sind. Aber die Zahl dieser Moleküle ist noch verhältnismässig gering. Das etwas höher erhitzte Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{600/6}$ zeigt gegenüber dem vorigen Präparat eine bedeutende Steigerung der katalytischen Wirksamkeit. Dies ist jedoch keineswegs durch eine Veränderung der Qualität der Moleküle bedingt. Es ist stets die gleiche durch $q = 37960$ cal gekennzeichnete Molekülart, die praktisch ausschliesslich die Katalyse besorgt, hingegen hat sich die Zahl der an der Katalyse beteiligten Moleküle vervielfacht. Aus den magnetischen Messungen kann man ersehen, dass auch die Gesamtzahl der aktiven Moleküle sich stark gesteigert hat. Man wird sich also den Übergang des Präparates $(MgO \mid Fe_2O_3)_{450/6}$ zu dem Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{600/6}$ vorwiegend in einer Oberflächenausbreitung der amorphen Reaktionshaut vorstellen müssen. Der Übergang von dem Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{600/6}$ zu dem Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{680/6}$ ist nunmehr mit einem deutlichen Abfall der katalytischen Aktivität verknüpft. Es sind abermals die gleichen Stellen mit dem $q = 37960$ cal, welche die katalytische Wirkung besorgen, jedoch hat sich diesmal bereits ihre Anzahl etwas vermindert. Auf Grund einer Interpolation unserer magnetischen Messungen kann man schliessen, dass hier der Übergang der paramagnetischen amorphen Reaktionshaut in den ferromagnetischen Magnesiumferrit bereits deutliche Fortschritte gemacht hat und somit eine Verminderung der Menge des durch ein $q = 37960$ cal gekennzeichneten amorphen Aggregats herbeigeführt wurde. Bei dem Präparat $(MgO \mid Fe_2O_3)_{750/6}$ sehen wir schliesslich den stark ferromagnetischen Magnesiumferrit vor uns. Die katalytische Wirksamkeit ist ganz minimal, die Zahl der aktiven Stellen ist gering und es sind nicht mehr die der amorphen Reaktionshaut angehörenden Stellen (diese sind bereits durch Kristallisation verschwunden) mit $q = 37960$ cal massgebend, sondern andere, zwar sehr aktive ($q = 26070$ cal), aber nur in sehr geringer Zahl vertretene Stellen, welche hier katalysieren.

Wir heben folgendes hervor:

1. Die Beobachtungen über die katalytischen Phänomene stehen im besten Einklang zu den Vorstellungen, welche wir uns auf anderer experimenteller Grundlage über das Wesen der aktiven Zwischenprodukte gemacht haben.

2. Gleichfalls im Einklang mit früheren Überlegungen stellen wir fest, dass auch hier für die aktiven Zustände die Annahme einer einzigen Art von Molekülen (und nicht eine grosse Mannigfaltigkeit von Qualitäten) ausreichend und notwendig ist.

3. Die katalytische Aktivität dieser Zwischenformen ist nicht bedingt durch eine hervorragende Qualität der aktiven Stellen, sondern durch die enorme Quantität, in welcher sie sich während des Überganges eines Oxydgemisches zur chemischen Verbindung vorübergehend bilden. Die Kanten und Ecken der kristallisierten Stoffe dieser Systeme zeigen (im Sinne von PIETSCH und SCHWAB) eine höhere katalytische Qualität als die „aktiven" amorphen Zwischenstufen. Durch die grosse Menge aktiver Stellen, in welcher die letzteren auftreten können, wird aber bei ihrer Anwesenheit das beobachtbare Phänomen praktisch ausschliesslich durch diese bestimmt.

Prinzipiell die gleiche Sachlage, wie sie im Vorangehenden an Hand der Präparatenreihe a) dargelegt wurde, ergibt sich auch bei der Diskussion der an der Präparatenreihe b) gewonnenen Ergebnisse. Ein durch 12 Stunden bei einer bestimmten Temperatur hergestelltes Präparat zeigt eine fortgeschrittenere Alterung gegenüber einem bei gleicher Temperatur 6 Stunden lang erhitzten Präparat. Es ist daher verständlich, dass in denjenigen Gebieten, in welchen die Alterung eine Aktivitätssteigerung herbeiführt (aufsteigender Ast der Kurven im obersten Feld der Fig. 1), die Präparate der Reihe b) aktiver sind als die bei der gleichen Temperatur hergestellten Präparate der Reihe a) (z. B. noch bei $t_1 = 600°$), dass hingegen dort, wo die Alterung eine Aktivitätsabnahme bedeutet, das Gegenteil zutrifft.

In demjenigen Reaktionsgebiete, das praktisch nur in einer Entstehung und Vermehrung der amorphen Reaktionshaut besteht, führt ein 12stündiges Erhitzen bei $t_1 = 470°$ zu demselben Zustand ($\log n' = 11{\cdot}73$) wie etwa ein $5^1/_2$stündiges Erhitzen bei $t_1 = 600°$.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie
der Deutschen Technischen Hochschule.

Über die Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit des Kupferions durch Zusätze von Ammoniak und Pyridin.

Von

Josef Wille.

(Eingegangen am 5. 9. 34.)

Aus der Änderung der Überführungszahlen des Cu-Ions nach Zusatz von Ammoniak und Pyridin wird geschlossen, dass sich an das Cu-Ion fünf Wassermoleküle anlagern.

I. Einleitung.

Aus der Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit des Ag-Ions nach Zusatz von NH_3 und C_5H_5N haben G. C. Schmidt und M. Keller[1]) geschlossen, dass sich durchschnittlich zwei Moleküle des Lösungsmittels an das Ag-Ion anlagern. Ihr Gedankengang war der folgende: Aus der Änderung der Molekulardepression und Leitfähigkeit von $AgNO_3$ nach Zusatz von Ammoniak und Pyridin schliessen sie zunächst, dass sich 2 Moleküle NH_3 bzw. C_5H_5N an das Ag-Ion anlagern. Da mehr Moleküle nicht angelagert werden, so müssen die Partialvalenzen des Silbers durch die 2 Moleküle NH_3 bzw. C_5H_5N gesättigt sein. Infolgedessen ist das $Ag(NH_3)_2$- bzw. $Ag(C_5H_5N)_2$-Ion auch nicht mehr imstande, Moleküle des Lösungsmittels zu binden. Es wurden nun die Wanderungsgeschwindigkeiten des reinen Ag-Ions und dieser Komplexionen bestimmt. Mit steigendem Volumen des sich anlagernden Stoffes (z. B. C_5H_5N im Vergleich zu NH_3) nahm die Wanderungsgeschwindigkeit ab. So ergab sich für das Ag-Ion in Wasser 0·47, für das $Ag(NH_3)_2$-Ion 0·44 und für das $Ag(C_5H_5N)_2$-Ion 0·278 bis 0·356. Das Volumen von NH_3 ist etwas grösser als das des Wassers 0·94:0·85. Nimmt man an, dass sich $1\,H_2O$ an das Ag-Ion anlagert, so würde das Volumen von $Ag(H_2O)$ sehr viel kleiner sein, als das von $Ag(NH_3)_2$ und damit die Wanderungsgeschwindigkeit des ersteren sehr viel grösser. Lagern sich dagegen $2\,H_2O$ an, so würde das Volumen von $Ag(H_2O)_2$ nur ein wenig kleiner sein, als das von $Ag(NH_3)_2$ und ebenso umgekehrt die Wanderungsgeschwindigkeit. Da dies letztere der Fall ist, so schliessen Schmidt und Keller, dass sich 2 Moleküle H_2O an das Ag-Ion anlagern. Ersetzt man NH_3 durch C_5H_5N, so wird das Volumen des Ions $Ag(C_5H_5N)_2$ sehr viel

[1]) Schmidt, G. C. und Keller, M., Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 331.

grösser; die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Ions muss also sehr viel kleiner sein, was auch tatsächlich der Fall war.

Ähnlich lagen die Verhältnisse bei den alkoholischen Lösungen, auch bei diesen lagern sich wahrscheinlich 2 Moleküle Alkohol an das *Ag*-Ion.

Da die Konzentration einen grossen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeiten von $Ag(NH_3)_2^+$ hat und in noch viel stärkerem Masse auf $Ag(C_5H_5N)_2^+$ namentlich in Wasser, schliessen SCHMIDT und KELLER weiter, dass diese komplexen Ionen leicht zerfallen, so dass in einer wässerigen Lösung nach Zusatz von NH_3 ein Gleichgewicht herrscht zwischen den Ionen $Ag(NH_3)_2$, $Ag(NH_3)H_2O$, $Ag(H_2O)_2$, $Ag(H_2O)$ und Ag. Freie *Ag*-Ionen müssen vorhanden sein, weil sich das Silber bei der kleinsten EMK abscheidet. Analog liegen die Verhältnisse nach Zusatz von C_5H_5N und in alkoholischen Lösungen.

Die Messungen wurden durch A. BATHE[1]) erweitert. Indem sie zu dem *Ag*-Ion verschiedene Amine, die ebenfalls Komplexe bilden, zusetzte, konnte sie nachweisen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit mit steigendem Volumen des sich anlagernden Stoffes abnimmt. Hierdurch wurde der Grundgedanke der Versuche von SCHMIDT und KELLER bestätigt.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Anzahl der angelagerten Moleküle des Lösungsmittels für das *Cu*-Ion zu bestimmen. Hierzu wurden die Überführungszahlen 1. des reinen *Cu*-Ions und 2. die des *Cu*-Ions nach Zusatz von NH_3 und C_5H_5N gemessen. Auf Grund der von SCHMIDT und KELLER entwickelten Anschauungen hoffte ich aus der Änderung der Wanderungsgeschwindigkeiten ohne und mit Zusatz die Anzahl der angelagerten Wassermoleküle berechnen zu können.

II. Konstitution des $[Cu(X)_n]^{2+}$-Ions.

REYCHLER[2]) fand, dass der Zusatz von 4 Mol NH_3 auf 1 Mol $CuSO_4$ nur eine verhältnismässig kleine Molekulardepression hervorrief und schloss hieraus, dass sich 4 Mol NH_3 anlagern. Zu dem gleichen Ergebnis kamen KONOWALOFF[3]), GAUS[4]), LOCKE und FORSALL[5]) auf Grund ihrer Tensionsmessungen über ammoniakalischen

---

[1]) BATHE, A., Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 267. [2]) REYCHLER, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 556. [3]) KONOWALOFF, D., J. Russ. phys. chem. Ges. **31** (1899) 910. [4]) GAUS, W., Z. anorg. allg. Chem. **25** (1900) 259. [5]) LOCKE, J. und FORSALL, Amer. chem. J. **31** (1904) 268.

$CuSO_4$-Lösungen. Denselben Schluss zogen DAWSON und MACCRAE[1]) aus ihren Versuchen über die Verteilung des NH_3 zwischen Chloroform und ammoniakalischen Kupfersalzlösungen und KAUTSCH und ROBERTSON[2]) auf Grund von spektralphotometrischen Messungen. 1916 fand jedoch WEIGERT[3]), dass sich die tiefblaue Farbe der Kupfer-Ammoniak-Lösung bei grossem NH_3-Überschuss ändert und schloss hieraus, dass in diesen Lösungen mehrere Komplexe im Gleichgewicht existierten. LEY[4]), BJERRUM[5]) und ROSENBLATT[6]) haben diese Hypothese bestätigt und spezialisiert durch den Nachweis, dass sich ein Gleichgewicht zwischen $Cu(HN_3)_4$ und $Cu(NH_3)_5$ ausbildet. So sind z. B. in einer Lösung von 1·695 Mol $CuCl_2 + 17·5$ Mol NH_3 90% $Cu(NH_3)_5$ und 10% $Cu(NH_3)_4$ enthalten. Zusammenfassend ergibt sich somit, dass sich zunächst das Tetramminion bildet und bei grösserem Überschuss von NH_3 das Pentamminion entsteht.

III. Ausführung der Versuche.

Es wurde der von A. BATHE[7]) beschriebene Überführungsapparat benutzt, jedoch wurden Anode und Kathode vertauscht. Als Elektroden wurden Spiralen bzw. Bleche aus Platin gewählt. Die Überführungsgefässe wurden in einen Stromkreis von 60 bis 240 Volt, mit zwei Silbervoltametern, einem Milliamperemeter und verschiedenen Widerständen geschaltet. An der Kathode schied sich bei niederen Konzentrationen nach NH_3- bzw. C_5H_5N-Zusatz kein Cu ab. Zieht man aber die der im Ag-Voltameter abgeschiedenen Menge Ag äquivalente Menge Cu von der Konzentration der Kathodenflüssigkeit ab, so ergeben sich die richtigen Werte.

Für die Messungen wurden die reinsten Präparate von Merck und Kahlbaum benutzt. Als Lösungsmittel wurde doppelt destilliertes Wasser verwendet. Das Pyridin wurde durch mehrfache Destillation über reinem Kupfersulfat entwässert. Die Lösungen wurden sorgfältig gegen Verdunsten des NH_3 bzw. Pyridin geschützt.

---

[1]) DAWSON, H. und MCCRAE, J., J. chem. Soc. London **77** (1900) 1243. [2]) KAUTSCH, A. und ROBERTSON, P. W., Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1904) 4328; **42** (1909) 2135. [3]) WEIGERT, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916) 1496. [4]) LEY, H., Z. physik. Chem. **111** (1924) 385. Z. anorg. allg. Chem. **164** (1927) 377; **188** (1930) 240. [5]) BJERRUM, N., Kgl. Danske Videns. Sels. (11) **5**, Nr. 10, 35. [6]) ROSENBLATT, F., Z. anorg. allg. Chem. **204** (1932) 351. [7]) BATHE, A., loc. cit. S. 247; ausführlicher bei BIRKENSTOCK, W., Z. physik. Chem. (A) **138** (1928) 432.

Die Bestimmung der Cu-Konzentration wurde schnellelektrolytisch nach den Angaben von FISCHER[1]) ausgeführt. Zur Prüfung auf das Ende der Reaktion wurde der Lösung noch etwas Wasser zugesetzt und beobachtet, ob sich an den bis dahin unbenutzten Stellen des Platinnetzes noch Kupfer abschied. Ausserdem wurde die von FISCHER (S. 8) angegebene Probe mit H_2S-Wasser gemacht oder nach der Methode von WITHROW mit einer 2%igen $K_4Fe(CN)_6$-Lösung das Ende der Kupferabscheidung festgestellt. Die Analysengenauigkeit betrug etwa 0·4%. Für jede Konzentrationsbestimmung wurde stets ein aus 3 bis 5 Analysen gebildeter Mittelwert zugrunde gelegt.

Der NH_3-Gehalt wurde durch Titration mit HNO_3 und HCl mit Methylorange als Indikator ermittelt. Auch hier wurde der Mittelwert aus 3 bis 5 Analysen genommen. Die Analysengenauigkeit betrug 2%.

IV. Überführungsmessungen.

Um Platz zu sparen, gebe ich nur die Mittelwerte für die einzelnen Überführungszahlen an. Die Temperatur schwankte zwischen 16° bis 19°, war aber innerhalb eines Versuchs konstant. Diese kleinen Schwankungen sind ohne Bedeutung.

Lösungen mit geringerem Pyridinzusatz als die angegebenen wurden nicht untersucht, da sich bei geringerem C_5H_5N-Zusatz bei der Überführung in der Kathodenflüssigkeit festes Salz abschied.

In den folgenden Tabellen bedeuten: m die Anzahl Gramm-Äquivalente im Liter, μ_k die Überführungszahl des Kations.

Tabelle 1. Reine $CuSO_4$-Lösungen.

m	μ_k	m	μ_k
0·0053	0·375	0·163	0·349
0·0069	0·375	0·327	0·344
0·0104	0·376	0·49	0·333
0·0208	0·375	0·58	0·330
0·0313	0·373	0·691	0·325
0·042	0·369	1·01	0·310
0·05	0·370	1·521	0·284
0·094	0·363	1·637	0·282
0·1	0·359	2·07	0·280
0·123	0·355	2·203	0·277

[1]) FISCHER, A., Elektroanalytische Schnellmethoden. Stuttgart 1926, S. 132, 139.

Tabelle 2.

m $CuSO_4$	μ_k	4—5 $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	8—9 $\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } CuSO_4}$	5—6 $\frac{\text{Mol } Py}{\text{Mol } CuSO_4}$	10—12 $\frac{\text{Mol } Py}{\text{Mol } CuSO_4}$
0·1	0·361	0·301	0·287	0·266	0·229
0·2	0·348	0·290	0·276	0·258	0·223
0·3	0·345	0·280	0·267	0·254	0·218
0·4	0·339	0·271	0·260	0·249	0·212
0·5	0·332	0·262	0·253	0·242	0·207
0·6	0·329	0·258	0·247	0·233	0·201
0·7	0·324	0·254	0·240	0·223	0·196
0·8	0·318	0·251	0·234	0·214	0·190
0·9	0·313	0·247	0·229	0·205	0·186
1·0	0·310	0·225	0·214	0·202	
1·1	0·302	0·220	0·212	0·200	
1·2	0·296	0·217	0·210	0·197	
1·3	0·294	0·215	0·209	0·193	
1·4	0·285	0·214	0·207	0·191	
1·5	0·285	0·212	0·206	0·188	
1·6	0·282	0·210	0·202	0·185	
1·7	0·280	0·208	0·198	0·181	
1·8	0·279	0·207	0·195	0·175	
1·9	0·280	0·205	0·191		
2·0	0·280	0·204	0·187		
2·1	0·279	0·204	0·188		
2·2	0·277	0 204	0·189		

V. Besprechung der Messungen.

Ein Zusatz von 4 bis 5 Mol NH_3 auf 1 Mol $CuSO_4$ bewirkt ein starkes Sinken der Überführungszahl um 0·06 bis 0·07 und zwar nahezu gleichmässig innerhalb des gesamten untersuchten Konzentrationsgebiets. Fügt man noch mehr NH_3 hinzu, so sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit weiter, jedoch durchschnittlich nur um etwa 0·013. Dies letztere deutet darauf hin, dass sich ein neuer Komplex, der mit dem vorhandenen im Gleichgewicht steht, gebildet hat. Wir schliessen hieraus, dass sich bei Zusatz von $4NH_3$ das Tetrammin $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ und bei weiterem Zusatz das Pentammin $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$ bildet. Dies steht mit den in § II erwähnten Arbeiten in bestem Einklang. Selbstverständlich können auch noch komplexe Ionen von der Form $[Cu(NH_3)_4(H_2O)]^{2+}$ vorhanden sein. Jedenfalls scheinen bei $5NH_3$ die Partialvalenzen des Cu-Ions gesättigt zu sein.

Beim Ersatz des NH_3 durch C_5H_5N müsste die Wanderungsgeschwindigkeit des Komplexions weiter stark abnehmen. Dies ist aber nicht der Fall; die Wanderungsgeschwindigkeit nimmt gegenüber dem NH_3-Zusatz nur um ein Geringes ab. Dies lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass sich nur 2 bis 3 Mol Pyridin und in konzentrierten C_5H_5N-Lösungen 4 Mol anlagern, so dass hier Ionen wie $[Cu(C_5H_5N)_2(H_2O)_3]^{2+}$, $[Cu(C_5H_5N)_3(H_2O)_2]^{2+}$ usw. vorliegen. Dass

tatsächlich Pyridin sich schwerer als NH_3 anlagert, zeigen auch die Versuche von SCHMIDT und KELLER[1]) mit den Silbersalzen in wässerigen Lösungen; bei grösseren Verdünnungen des Silbernitrats war nach Zusatz von Pyridin die Überführungszahl bedeutend grösser als in den konzentrierten Lösungen, d. h. das Ion $[Ag(C_5H_5N)_2]^+$ zerfällt namentlich in verdünnten Lösungen leicht in $[Ag(C_5H_5N)(H_2O)]^+$. Bei den ammoniakalischen $AgNO_3$-Lösungen war die Überführungszahl dagegen fast unabhängig von der Konzentration des $AgNO_3$.

Es würde von grossem Interesse sein, wenn der Einfluss von wechselnden Mengen Pyridin auf Tension, Farbe usw. bestimmt würde. Es würde sich auf diese Weise genau entscheiden lassen, ob tatsächlich Pyridin sich schwerer anlagert als Ammoniak.

Da nach Zusatz von NH_3 die Wanderungsgeschwindigkeit des Cu-Ions abnimmt, ähnlich wie das beim Silber der Fall ist, und beim Cu-Ion sich 4 bzw. 5 Moleküle NH_3 anlagern, so schliessen wir, analog wie beim Silber, dass sich in den reinen wässerigen Kupfersalzlösungen wegen des grossen Überschusses der H_2O-Moleküle 5 Moleküle H_2O mit dem Cu-Ion vereinigen. Es herrscht also in den wässerigen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen den Ionen $Cu(H_2O)_5$, $Cu(H_2O)_4$, $Cu(H_2O)_3$, $Cu(H_2O)_2$, $Cu(H_2O)$ und Cu. Dass Kupferionen ohne Hydratwasser vorhanden sein müssen, geht wie bereits erwähnt, daraus hervor, dass der Strom schon bei der kleinsten elektromotorischen Kraft durch eine Kupfersalzlösung hindurchgeht.

Auf andere Weise hat LENARD[2]) die Molekülzahl der angelagerten Wassermoleküle berechnet. Er findet, dass das H-Ion sich mit 1·4 H_2O, das Cu-Ion mit 11 H_2O vereinigt. Die Hydratzahl des Silberions hat er nicht berechnet. Wenn auch die von mir gefundene Zahl 5 Moleküle Hydratwasser beim Cu-Ion nur halb so gross ist als die von LENARD berechnete, so zeigen doch beide Methoden, dass die Hydratzahl nicht gross ist[3]). Zu berücksichtigen ist ferner, dass beide Methoden nur angenäherte Werte geben.

Zum Schluss spreche ich Herrn Geheimrat Dr. GERHARD SCHMIDT für die Anregung zu dieser Arbeit und für die mir erwiesene Unterstützung meinen herzlichen Dank aus.

[1]) SCHMIDT, CR. C. und KELLER, M., loc. cit. S. 338. [2]) LENARD, P., Ann. Physik **61** (1920) 725. [3]) Bei den meisten Ionen, welche LENARD berechnet hat, sind 6 Moleküle H_2O angelagert.

Münster, Physikalisches Institut, September 1934.

Arbeitsmethoden zur thermischen Analyse von Dreistoffsystemen organischer Komponenten, sowie eine Zusammenstellung bearbeiteter Systeme.

Von

Konstanty Hrynakowski.

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 9. 34.)

An Hand von Ergebnissen der thermischen Analyse des Dreistoffsystems Phenacetin—Antipyrin—Chinin u. a. wird die Arbeitsmethode zur Untersuchung von Dreistoffsystemen organischer Komponenten besprochen.

Für die untersuchten Dreistoffsysteme wird folgende Einteilung vorgeschlagen:

I. Haupttypus: Die Komponenten des Dreistoffsystems sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar, geben jedoch keine Mischkristalle.

II. Haupttypus: Die Komponenten des Dreistoffsystems bilden Mischkristalle.

III. Haupttypus: Die Mischbarkeit der Komponenten des Dreistoffsystems im flüssigen Zustande ist begrenzt. In dieser Einteilung werden 22 Dreistoffsysteme angegeben, die im Inst. f. Pharm. Chem. d. Universität Poznań untersucht wurden.

Als TAMMANN im Jahre 1914 sein „Lehrbuch der Metallographie“ veröffentlichte, betrug die Anzahl der vollständig bearbeiteten Dreistoffsysteme 24[1]), seitdem jedoch ist sie unaufhörlich gewachsen, und die wissenschaftliche Literatur der letzten Jahre weist immer neue Autoren auf, deren Aufmerksamkeit sich dem Studium der ternären Systeme zugewandt hat.

Es handelt sich hauptsächlich um ternäre Systeme anorganischer Komponenten, von praktischer Bedeutung für die Metallurgie, für die Zementfabrikation und ähnliche.

Dagegen fand das Studium von Dreistoffsystemen organischer Komponenten bisher weniger Beachtung, trotzdem auch diese Systeme wichtige und interessante Probleme aufweisen. — Man findet hier eutektische Mischungen mit tiefen Schmelzpunkten, die sich zu kryoskopischen Zwecken eignen[2]). Man sucht Additionsverbindungen, die für die organische Industrie oder für die sogenannte Rezeptur wichtig sein könnten.

---

[1]) TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie. Leipzig 1914, S. 373. [2]) KANOLT, C. W., Sci. Pap. Bur. Stand. **20** (1926) 627.

Im allgemeinen jedoch ist die Zahl der bearbeiteten Dreistoffsysteme organischer Komponenten sehr gering. Seit einer Reihe von Jahren werden nun in unserem Institut Arbeiten aus dem Gebiet der ternären Systeme, ausnahmslos organischer Komponenten, ausgeführt. Es wurden bisher 22 Systeme vollständig bearbeitet. In Anbetracht der praktischen Bedeutung solcher Studien sei hier die Arbeitsmethode dargestellt, der wir uns bedienen. Da die Veröffentlichung der einzelnen bearbeiteten Systeme noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird, geben wir in der vorliegenden Arbeit ausserdem eine Zusammenfassung unserer bisherigen Ergebnisse. Die Einteilung, die wir dabei anwenden, wird in jedem Falle durch ein charakteristisches System unterstützt.

I. Das Konzentrationsdreieck.

Zur graphischen Darstellung des Dreistoffsystems benutzen wir das Konzentrationsdreieck. Es ist ein gleichseitiges Dreieck, dessen Ecken den reinen Komponenten A, B und C entsprechen (Fig. 1), während die Fläche alle möglichen ternären Mischungen des Systems darstellt. Die drei Seiten des Dreiecks entsprechen den drei binären Systemen AB, AC und BC. Die Zusammensetzung der ternären Mischung, die dem Punkte S entspricht, ermittelt man, indem man durch S Parallele zu den Dreiecksseiten führt. Wie aus den Eigenschaften des gleichseitigen Dreiecks hervorgeht, ist die Summe der drei Abschnitte $Br + Cp + Aq$ gleich der Länge einer Dreiecksseite. Setzt man nun diese gleich 100, so kann man aus der Länge der Abschnitte leicht die Konzentration jeder Komponente in der ternären Mischung in Gewichtsprozenten ablesen. Sie beträgt in unserem Falle (für Punkt S) m% C, n% A und o% B.

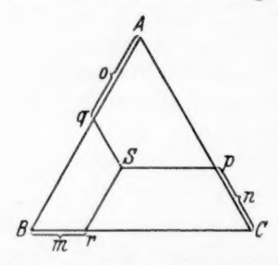


Fig. 1. Konzentrationsdreieck eines Dreistoffsystems. Punkt S entspricht einer Schmelze mit n% A, o% B und m% C.

II. Arbeitsmethode.

Zur Bestimmung des ternären Systems bedienen wir uns der thermischen Analyse. Da es sich bei diesen Arbeiten häufig um ziemlich teure Substanzen handelt, arbeiten wir mit kleinen Mengen, — gewöhnlich beträgt die Gesamtmenge Substanz in einer Probe 3 g. Die Substanzen werden vor Gebrauch auf Schmelzpunkt und Reinheit

geprüft und nötigenfalls durch Umkristallisieren gereinigt. Präzise gewogene Mengen der drei Komponenten gibt man in ein Reagenzglas. Dieses kommt in einen Luftthermostat, der mit zwei Glasfensterchen versehen ist, durch die man das Schmelzen und Kristallisieren der Probe beobachten kann. Die bei uns benutzten Thermostaten (Fig. 2) von etwa 20 cm Höhe sind aus 0·6 mm dickem Weissblech und innen mit Asbest ausgelegt. Die zu den Messungen benutzten Thermometer werden vorher geprüft[1]) — die Präzision der Messungen beträgt 0·2°. In das Reagenzglas geben wir ein Thermometer. Man beobachtet die Abkühlung der flüssigen Schmelze und notiert je 15 Sekunden den Thermometerstand, bis zur völligen Erhärtung der Mischung. Da bei Schmelzen organischer Komponenten leicht Unterkühlung eintritt, muss man die Flüssigkeit gut mischen, nötigenfalls durch Impfen Kristallisation hervorrufen. Die Gleichgewichtstemperatur Schmelze—Kristall muss möglichst genau erfasst werden. Aus der Abkühlungskurve der Schmelze erhält man ein Bild des Kristallisationsvorganges.

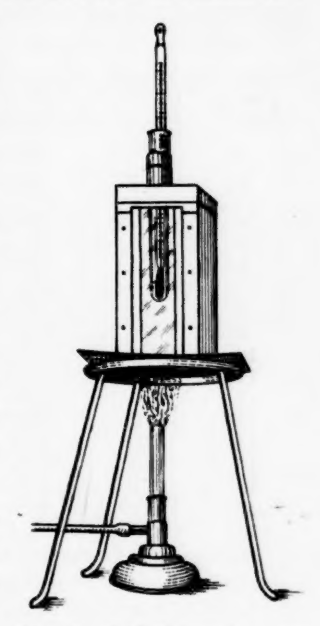


Fig. 2. Luftthermostat zur thermischen Analyse von organischen Schmelzen.

Um das Dreistoffsystem möglichst genau zu bestimmen, führen wir durch das Konzentrationsdreieck eine Reihe von Schnitten, parallel zu einer Seite, aus. Die Konzentration der der gegenüberliegenden Ecke entsprechenden Substanz ist in allen Proben des Schnittes konstant, so dass wir es mit einem quasi-binären System zu tun haben, die Konzentrationen der beiden anderen Komponenten werden in den einzelnen Proben um je 5% geändert. Aus den Knicken der Abkühlungskurven der einzelnen Mischungen erhalten wir das Schnittdiagramm.

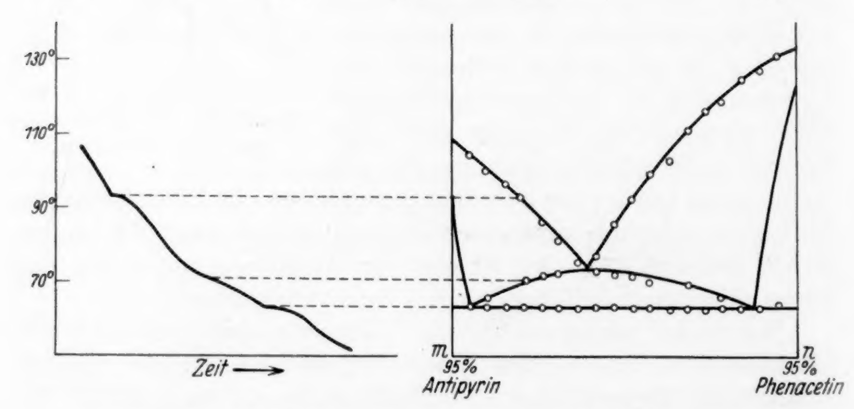
Wir wollen am Dreistoffsystem Phenacetin—Antipyrin—Chinin[2]), das Bearbeiten eines solchen Systems erläutern. Es wurden Schnitte parallel zur Dreiecksseite Phenacetin—Antipyrin ausgeführt. Die

[1]) Ostwald-Luther, Physik.-chem. Messungen, 5. Aufl. Leipzig 1931, S. 112.
[2]) Hrynakowski, K. und Adamanis, F., Równowaga term. w układach trójskładn. 2. Układ: Roczniki Chemji 1934. Noch nicht erschienen.

binären Systeme, die den Dreiecksseiten entsprechen, enthalten: System Phenacetin—Antipyrin, ein Eutektikum bei 75·0° C und mit 60·0 % Antipyrin (die Zusammensetzung wird in Gewichtsprozenten angegeben). System Antipyrin—Chinin, Eutektikum bei 91·0° und mit 61·0 % Antipyrin, System Phenacetin—Chinin, Eutektikum bei 121·5° C mit 63·0 % Phenacetin. Die 18 Proben der 1. Serie (1. Schnitt) sind in Tabelle 1 zusammengestellt, nach der dann das Schnittdiagramm gezeichnet wurde.

Tabelle 1.

Probe Nr.	Gew.% Chinin	Gew.% Antipyrin	Gew.% Phenacetin	Temperatur der primär.	sekund.	tern. Kristal.
1	5·0	90·0	5·0	105·5	—	64·0
2	5·0	85·0	10·0	101·0	66·5	63·8
3	5·0	80·0	15·0	98·0	—	63·9
4	5·0	75·0	20·0	94·0	71·3	64·2
5	5·0	70·0	25·0	88·0	72·2	64·0
5	5·0	65·0	30·0	82·0	72·5	64·4
7	5·0	60·0	35·0	76·5	—	63·7
8	5·0	55·0	40·0	78·0	73·2	63·8
9	5·0	50·0	45·0	87·0	72·5	64·1
10	5·0	45·0	50·0	94·3	71·8	64·0
11	5·0	40·0	55·0	100·0	71·3	63·8
12	5·0	35·0	60·0	104·0	—	64·0
13	5·0	30·0	65·0	112·2	71·0	64·3
14	5·0	25·0	70·0	117·0	—	63·9
15	5·0	20·0	75·0	119·0	68·3	64·1
16	5·0	15·0	80·0	126·0	62·2	63·8
17	5·0	10·0	85·0	128·5	—	64·1
18	5·0	5·0	90·0	132·0	—	64·0



Abkühlungskurve einer Schmelze des Schnittes *mn*.

Diagramm des Schnittes *mn* durch das Konzentrationsdreieck: Chinin—Antipyrin—Phenacetin.

Fig. 3.

Die Chininmenge war in allen Proben des Schnittes konstant und betrug 5%, die Phenacetinkonzentration wuchs um je 5%, die Antipyrinmenge nahm ebenso ab. Fig. 3 stellt das Schnittdiagramm von Serie 1 dar. Daneben zeigt die Abkühlungskurve von Probe 4, wie man aus den Knicken der Abkühlungskurven das Schnittdiagramm erhält.

Die Kurve der primären Kristallisation besteht aus zwei Ästen, die sich in einer Temperatur von 74·0° C schneiden, bei der Zusammensetzung: 37·0% Phenacetin, 58·0% Antipyrin und 5% Chinin. In diesem Punkte schneiden sich auch die Kurven der primären und der sekundären Kristallisation. Im Konzentrationsdreieck ist dies der

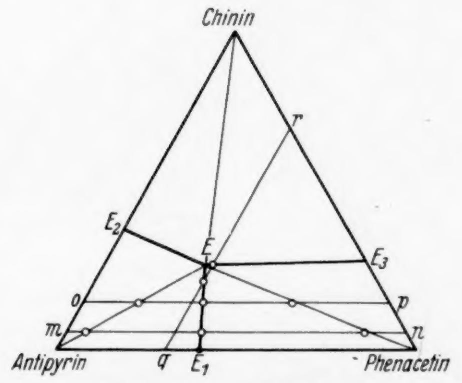


Fig. 4. Konzentrationsdreieck des Systems: Chinin—Antipyrin—Phenacetin. Die Kreise bezeichnen die Schnittpunkte der Kurven in den Schnittdiagrammen mn, op und qr.

Punkt, der auf der Verbindungslinie des ternären Eutektikums mit dem binären des Systems: Phenacetin–Antipyrin liegt (Fig. 4). Die Kurve der sekundären Kristallisation schneidet die eutektische Gerade in zwei Punkten: I. bei einer Konzentration von 6·0% Phenacetin, 89·0% Antipyrin und 5% Chinin, II. bei 84·0% Phenacetin, 11·0% Antipyrin und 5% Chinin. Führt man durch die entsprechenden Punkte im Konzentrationsdreieck aus den beiden Ecken Phenacetin und Antipyrin Gerade und verlängert sie, so müsste theoretisch ihr Schnittpunkt auf der Verbindung E_1E liegen und dieser Punkt entspräche dem ternären Eutektikum. In der Praxis gelingt es jedoch selten, die Schnittpunkte so genau zu erfassen, so dass eine grössere Anzahl von Schnitten zur präzisen Bestimmung des Eutektikums

durchaus notwendig ist. Im Schnittdiagramm der Serie 3 (15 % Chinin) (Fig. 5), besteht die Kurve der primären Kristallisation aus zwei Ästen, die sich bei der Temperatur 69˙5° und bei der Konzentration 33˙0 % Phenacetin, 52˙0 % Antipyrin und 15˙0 % Chinin schneiden. Der Schnittpunkt liegt wieder auf der Verbindung E_1E (Fig. 4), daraus geht hervor, dass die Analysen der beiden Serien miteinander übereinstimmen und gut ausgeführt worden sind.

Wir fügen noch das Schnittdiagramm einer Serie parallel zum binären System Antipyrin—Chinin bei (Fig. 6). Der Gehalt an Phenacetin in den einzelnen Proben ist konstant gleich 30˙0 %. Die Kurve

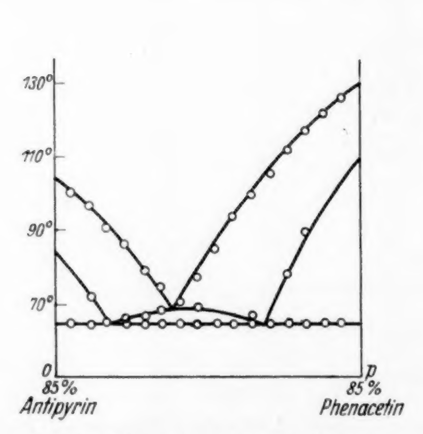


Fig. 5. Diagramm des Schnittes *op* durch das Konzentrationsdreieck: Chinin — Antipyrin — Phenacetin.

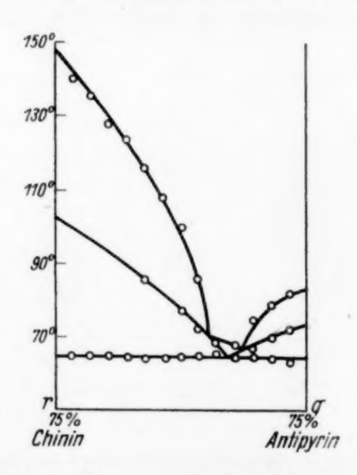


Fig. 6. Diagramm des Schnittes *rq* durch das Konzentrationsdreieck: Chinin — Phenacetin — Antipyrin.

der primären Kristallisation besteht aus drei Ästen, schneidet also zwei eutektische Verbindungen, die Verbindung des ternären Eutektikums: I. mit dem binären Eutektikum des Systems Antipyrin—Phenacetin bei 67˙0° und der Konzentration 19˙0 % Chinin, 51˙0 % Antipyrin und 30˙0 % Phenacetin; II. mit dem Eutektikum des Systems Phenacetin—Chinin bei 68˙0° und der Konzentration 26˙0 % Chinin, 44˙0 % Antipyrin und 30˙0 % Phenacetin. Die Kurven der sekundären Kristallisation schneiden die eutektische Gerade bei der Konzentration 23˙0 % Chinin, 47˙0 % Antipyrin und 30˙0 % Phenacetin im Punkte, der auf der Verbindung der Ecke Phenacetin mit dem ternären Eutektikum liegt.

Diese Serie dient zur Kontrolle der vorherigen Ergebnisse, und die Lage des eutektischen Punktes im Konzentrationsdreieck des ternären Systems Phenacetin—Antipyrin—Chinin ist nunmehr vollständig bestimmt. Die Zusammensetzung des ternären Eutektikums beträgt 47·0 % Antipyrin, 25·0 % Chinin und 28·0 % Phenacetin, seine eutektische Temperatur 64·0°.

Häufig handelt es sich bei ternären Systemen organischer Komponenten jedoch nicht nur um die Bestimmung des eutektischen

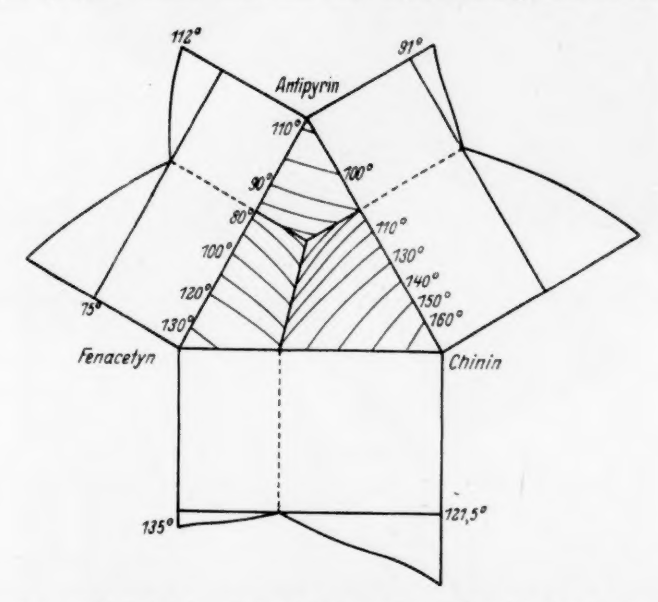


Fig. 7. Das vollständig bearbeitete Konzentrationsdreieck des Systems: Antipyrin — Phenacetin — Chinin mit den Zweistoffsystemen, die an ihm teilnehmen. Die Isothermen verbinden Mischungen von gleicher Schmelztemperatur.

Punktes, sondern um die Schmelztemperaturen der verschiedenen ternären Mischungen. Man muss deshalb eine grössere Anzahl von Schnitten ausführen; Proben von gleicher Temperatur der primären Kristallisation werden durch Isothermen miteinander verbunden. Fig. 7 stellt das vollständig bearbeitete Konzentrationsdreieck des besprochenen Dreistoffsystems dar.

Fig. 8 ist das Raumdiagramm dieses Systems; die Temperaturen der primären Kristallisation sind senkrecht zum Konzentrationsdreieck aufgetragen. Die Gleichgewichtstemperaturen zwischen je

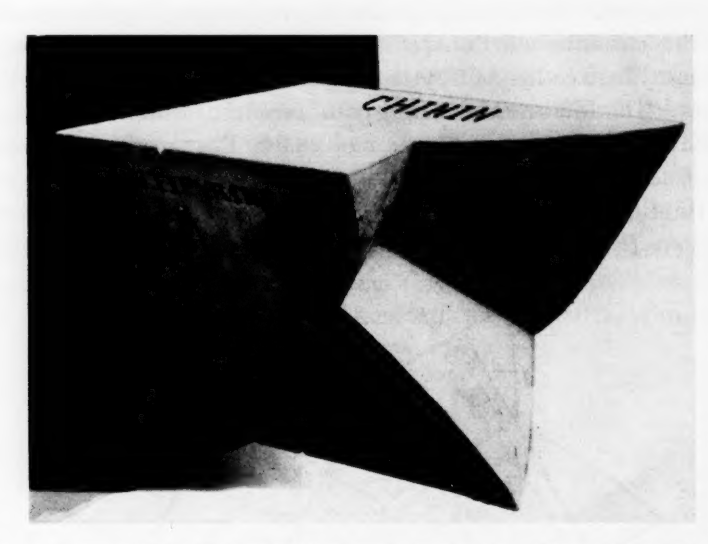


Fig. 8. Raummodell des Dreistoffsystems: Antipyrin—Phenacetin—Chinin.

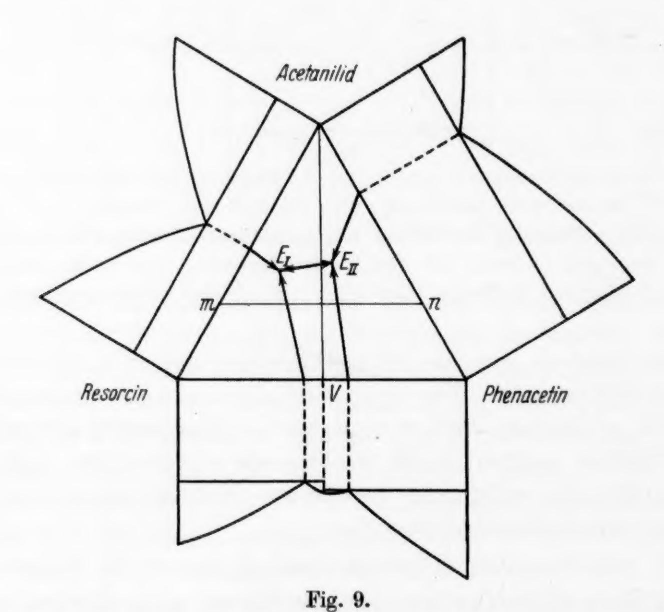


Fig. 9.
Konzentrationsdreieck eines Systems mit zwei ternären eutektischen Punkten.

einer Kristallart und ternären Schmelzen bilden Flächen, die sich in der Richtung des eutektischen Punktes hin senken. Die Flächen schneiden sich in räumlichen Kurven, die ihre Ausgangspunkte in den eutektischen Punkten der binären Systeme haben und sich im ternären Eutektikum schneiden.

Kristallisieren im Dreistoffsystem mehr als drei Kristallarten, wenn z. B. in den Zweistoffsystemen, die an ihm teilnehmen, Verbindungen auftreten, so kann das System mehrere eutektische Punkte



Fig. 10. Raummodell des Systems: Acetanid — Resorcin — Phenacetin mit zwei eutektischen Punkten.

aufweisen. Fig. 9 ist das Konzentrationsdreieck eines solchen Systems, des Dreistoffsystems Phenacetin—Resorcin—Acetanilid. Im Zweistoffsystem Phenacetin—Resorcin tritt eine Verbindung auf, die mit den reinen Komponenten je ein Eutektikum gibt: I. bei 59·0% Phenacetin und 41·0% Resorcin bei 74·0°, II. bei 45·0% Phenacetin und 55·0% Resorcin bei 69·0°. Die eutektischen Punkte der Zweistoffsysteme sind im Dreistoffsystem die Ausgangspunkte der räumlichen Kurven, in denen sich die Flächen der primären Kristallisation schneiden. Fig. 10 stellt das Raumdiagramm des besprochenen Systems dar. Die

vier räumlichen Kurven schneiden sich in zwei eutektischen Punkten. Das Schnittdiagramm (Fig. 10) ist parallel zur Seite Phenacetin—Resorcin ausgeführt. Es unterscheidet sich von den früher beschriebenen dadurch, dass es zwei eutektische Gerade aufweist. Würde man das Konzentrationsdreieck (Fig. 9) längs der Geraden Acetanilid—Verbindung teilen, so erhielte man zwei Dreistoffsysteme: I. Acetanilid—Verbindung—Phenacetin, II. Acetanilid—Verbindung—Resorcin, mit je einem ternären Eutektikum, die man dann wie oben bearbeiten könnte.

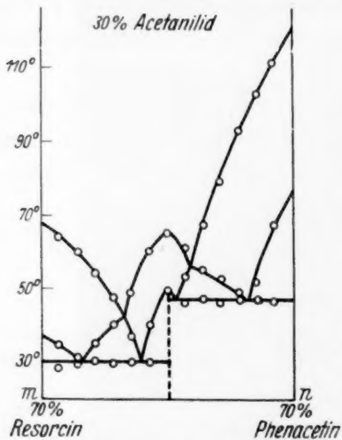


Fig. 11. Diagramm des Schnittes *mn* durch das Konzentrationsdreieck des Systems: Acetanilid—Resorcin—Phenacetin. Das Diagramm enthält zwei eutektische Gerade.

Bei dem Dreistoffsystem: Antipyrin—Benzoesäure—Salicylsäure, treten in zweien seiner Zweistoffsysteme Verbindungen auf. Die Zustandsdiagramme der drei Zweistoffsysteme enthalten fünf eutektische Punkte, in

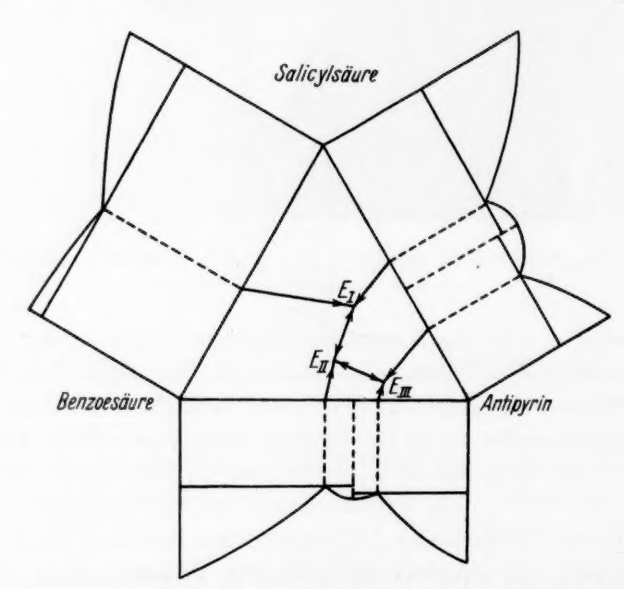


Fig. 12. Konzentrationsdreieck eines Systems mit drei eutektischen Punkten.

denen fünf räumliche Kurven ihren Anfang nehmen, die sich in drei ternären, eutektischen Punkten schneiden. Fig. 12 zeigt das Konzentrationsdreieck dieses Systems.

Wie hieraus ersichtlich ist, kann man den Verlauf der Kristallisation im allgemeinen schon aus den drei binären Zustandsdiagrammen erkennen.

Einen besonderen Fall stellt das System Urethan—Harnstoff—Phenacetin dar. Im Zweistoffsystem Urethan—Harnstoff tritt nämlich eine unkongruent schmelzende Verbindung auf. Das Zweistoffsystem weist ein Eutektikum bei 98·0 % Urethan und 2·0 % Harnstoff mit 45·0° und einen Umwandlungspunkt bei 80·0 % Urethan und 20·0 % Harnstoff mit 82·0° auf. Das verdeckte Maximum der Verbindung befindet sich bei 60·0 % Urethan und 40·0 % Harnstoff. Das Schnittdiagramm (Fig. 13) wurde parallel zur Dreiecksseite Urethan—Harnstoff ausgeführt. Die Kurve der primären Kristallisation zeigt einen Knick bei der Konzentration 72·0 % Urethan, 13·0 % Harnstoff und 5·0 % Phenacetin und der Temperatur 79·0°. Es ist dies der Schnittpunkt der Serie mit der Kurve, die Punkt *P* (Fig. 14) und den Umwandlungspunkt miteinander verbindet. Das Schnittdiagramm weist eine peritektische und eine eutektische Gerade auf, die im Konzentrationsintervall 53·0 % bis 59·0 % Urethan einander überlagern. Punkt *P* ist ein Peritektikum, denn die Schmelzen, deren Konzentrationen rechts von der Geraden Phenacetin—Verbindung liegen, also mit mehr als 53·0 % Urethan, erstarren erst bei der eutektischen Temperatur 44·0°. Das Sinken der Kurve von *P* nach *E* ist am Raummodell (Fig. 15) gut ersichtlich.

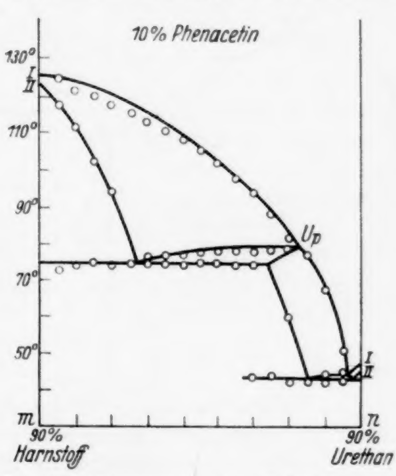


Fig. 13. Diagramm eines Schnittes *mn* durch das Konzentrationsdreieck: Phenacetin—Harnstoff—Resorcin. Es enthält eine peritektische und eine eutektische Gerade. Kurve *I* ist die Kurve der primären, *II* der sekundären Kristallisation, *Up* der Umwandlungspunkt.

Das Dreistoffsystem Phenacetin—Harnstoff—Urethan weist ausserdem eine Mischungslücke im flüssigen Zustand auf. Diese Mischungs-

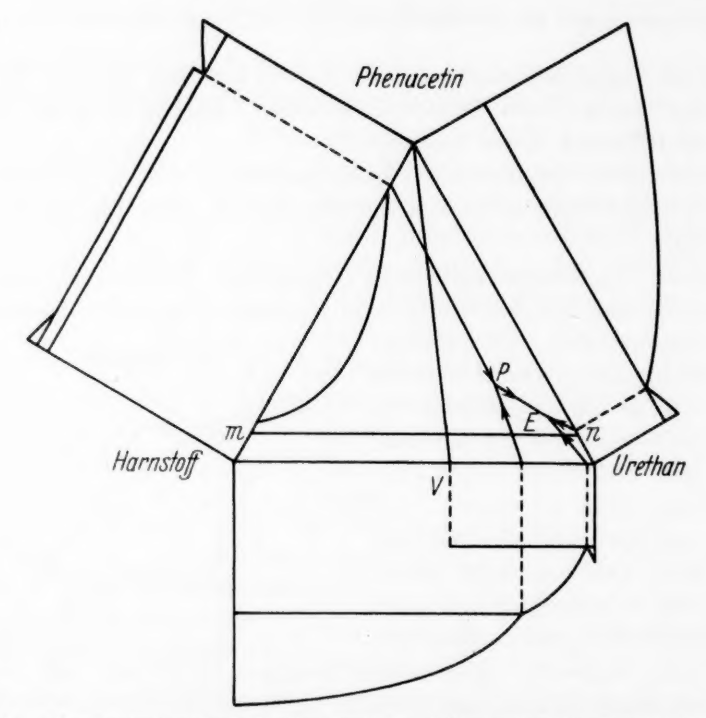


Fig. 14. Konzentrationsdreieck des Systems: Phenacetin — Harnstoff — Urethan. Die Pfeile zeigen die Richtung des Fallens der Schmelztemperaturen von *P* (Peritektikum) nach *E* (Eutektikum) an.

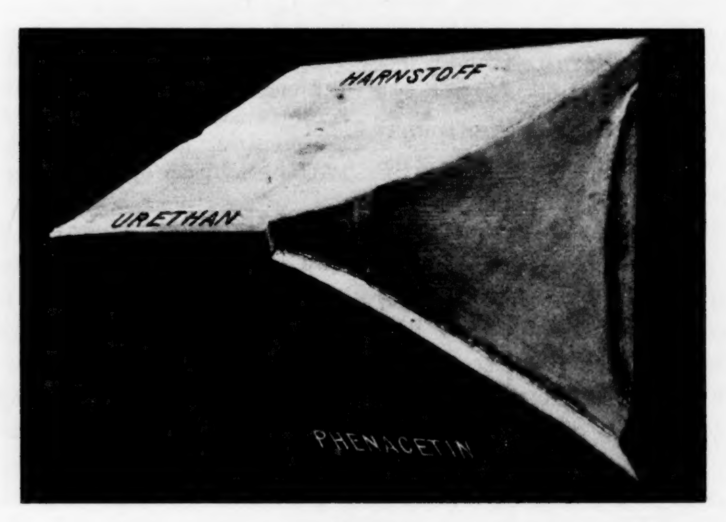


Fig. 15.

lücke, durch die begrenzte Mischbarkeit von Phenacetin und Harnstoff im flüssigen Zustande bedingt, wird durch Zugabe von Urethan verengt, und Schmelzen mit mehr als 10·5 % Urethan weisen im flüssigen Zustande nur noch eine Phase auf.

III. Dreistoffsysteme organischer Komponenten.

Wir geben jetzt eine Zusammenstellung der bei uns bearbeiteten ternären Systeme nebst kurzer Charakteristik[1]).

Nr.					Charakteristik
1.	$CH_3-C=CH$, $CH_3-N\ CO$, C_6H_5-N	$C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_3\\ O\cdot C_2H_5\end{matrix}$	$C_{20}H_{24}O_2N_2$		Die drei Komponenten sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar; geben weder Verbindung noch Mischkristalle. Das System enthält ein ternäres Eutektikum.
	Antipyrin —	Phenacetin —	Chinin	$T_{eut.}$	
	—	63·0 %	37·0 %	121·5° C	
	61·0 %	—	39·0 %	91·0° C	
	60·0 %	40·0 %	—	75·0° C	
	47·0 %	28·0 %	25·0 %	64·0° C	
2.	$C_{11}H_{12}ON_2$	$C_{10}H_{13}O_2N$	$(CH_3)_2:C:(SO_2\cdot C_2H_5)_2$		Desgl.
	Antipyrin —	Phenacetin —	Sulfonal	$T_{eut.}$	
	—	40·0 %	60·0 %	105·7° C	
	68·0 %	—	32·0 %	89·0° C	
	60·0 %	40·0 %	—	75·0° C	
	42·0 %	26·0 %	32·0 %	68·0° C	
3.	$C_{11}H_{12}ON_2$	$C_{10}H_{13}O_2N$	$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$		Desgl.
	Antipyrin —	Phenacetin —	Acetanilid	$T_{eut.}$	
	—	26·0 %	74·0 %	80·0° C	
	60·0 %	40·0 %	—	75·0° C	
	57·0 %	—	43·0 %	58·5° C	
	41·0 %	26·0 %	33·0 %	45·0° C	
4.	$C_{11}H_{12}ON_2$	$C_{10}H_{13}O_2N$	$CO<\begin{matrix}NH_2\\ O\cdot C_2H_5\end{matrix}$		Desgl.
	Antipyrin —	Phenacetin —	Urethan	$T_{eut.}$	
	60·0 %	40·0 %	—	75·0° C	
	—	10·0 %	90·0 %	44·5° C	
	60·0 %	—	40·0 %	32·0° C	
	40·0 %	7·5 %	52·5 %	29·0° C	

[1]) Bei der Bearbeitung des Zahlenmaterials war mir Dr. FRANC. ADAMANIS, der Adjunkt unseres Instituts behilflich, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Ein Teil der Systeme wurde bereits während des IX. Chem. Kongresses in Madrid 1934 referiert.

5.

$C_{11}H_{12}ON_2$	$C_{10}H_{13}O_2N$	$C_6H_4\langle{}^{OH}_{COO \cdot C_6H_5}$	
Antipyrin —	Phenacetin —	Salol	$T_{eut.}$
60·0 %	40·0 %	—	75·0° C
—	2·1 %	97·9 %	40·0° C
16·0 %	—	84·0 %	33·0° C
13·5 %	4·0 %	82·5 %	**32·0° C**

Charakteristik: Die drei Komponenten sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar; geben weder Verbindungen noch Mischkristalle.

Das System enthält ein ternäres Eutektikum.

6.

CH_3
|
CH
/ \
H_2C CH_2
| |
H_2C $CHOH$
\ /
CH
|
$H_3C - CH - CH_3$

$C_{11}H_{12}ON_2$ —	$C_{10}H_{13}O_2N$	(Menthol, Formel oben)	
Antipyrin —	Phenacetin	Menthol	$T_{eut.}$
60·0 %	40·0 %	—	75·0° C
—	3·2 %	96·8 %	40·0° C
16·0 %	—	84·0 %	33·0° C
16·0 %	1·5 %	82·5 %	**31·0° C**

Charakteristik: Desgl.

7.

$C_{10}H_{13}O_2N$	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$	$\frac{CH_3}{CH_3}\rangle C \langle \frac{SO_2 \cdot C_2H_5}{SO_2 \cdot C_2H_5}$	
Phenacetin —	Acetanilid —	Sulfonal	$T_{eut.}$
40·0 %	—	60·0 %	105·7° C
—	50·0 %	50·0 %	92·0° C
26·0 %	74·0 %	—	80·0° C
22·0 %	44·0 %	34·0 %	**79·5° C**

Charakteristik: Desgl.

8.

$C_{10}H_{13}O_2N$	$CO\langle{}^{NH_2}_{O \cdot C_2H_5}$	$C_{10}H_{20}O$	
Phenacetin	Urethan	Menthol	$T_{eut.}$
10·0 %	90·0 %	—	44·5° C
3·2 %	—	96·8 %	40·0° C
—	26·5 %	73·5 %	25·0° C
2·0 %	26·0 %	72·0 %	**24·5° C**

Charakteristik: Desgl.

Charakteristik

9.

2,4-Dinitrotoluol (NO_2, NO_2, CH_3)	1,3-Dinitrobenzol (NO_2, NO_2)	2,4,6-Trinitrotoluol (NO_2, NO_2, NO_2, CH_3)	$T_{eut.}$
56·5 %	43·5 %	—	43·2° C
—	45·5 %	54·5 %	51·0° C
52·0 %	—	48·0 %	45·8° C
31·0 %	35·5 %	33·5 %	**29·0° C**

Die drei Komponenten sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar; geben weder Verbindungen noch Mischkristalle.

Das System enthält ein ternäres Eutektikum.

10.

Hydrochinon (OH, OH)	Resorcin (OH, OH)	Brenzcatechin (OH, OH)	$T_{eut.}$
23·0 %	77·0 %	—	92·0° C
29·0 %	—	71·0 %	92·0° C
—	50·0 %	50·0 %	70·0° C
15·0 %	49·0 %	36·0 %	**58·7° C**

Desgl.

11.

$C_{10}H_{13}O_2N$ Phenacetin	$C_7H_{16}O_4S_2$ Sulfonal	$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin	$T_{eut.}$
40·0 %	60·0 %	—	105·7° C
59·0 %	—	41·0 %	74·0° C
45·0 %	—	55·0 %	69·0° C
—	50·0 %	50·0 %	55·0° C
32·5 %	36·5 %	31·0 %	**I. = 59·0° C**
15·5 %	43·5 %	41·0 %	**II. = 47·0° C**

Die drei Komponenten sind im flüssigen Zustande in jeden Verhältnis miteinander mischbar; in einem derZweistoffsysteme tritt eine Verbindung auf, die kongruent schmilzt. Keine Mischkristallbildung; das System enthält zwei ternäre Eutektika (I. und II.).

12.

$C_{10}H_{13}O_2N$ Phenacetin	C_8H_9ON Acetanilid	$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin	$T_{eut.}$
26·0 %	74·0 %	—	80·0° C
59·0 %	—	41·0 %	74·0° C
45·0 %	—	55·0 %	69·0° C
—	50·0 %	50·0 %	35·0° C
30·0 %	46·0 %	24·0 %	**I. = 47·0° C**
15·0 %	42·5 %	42·5 %	**II. = 30·0° C**

Desgl.

13.

$C_{11}H_{12}ON_2$ Antipyrin	$C_{19}H_{18}O_4N_2$ Salipyrin	$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$ Harnstoff	$T_{eut.}$	Charakteristik
—	41·0 %	59·0 %	104·0° C	Wie bei **11.**
—	87·0 %	13·0 %	70·0° C	
72·5 %	—	27·5 %	87·0° C	
33·0 %	67·0 %	—	75·5° C	
31·5 %	62·5 %	6·0 %	**I. = 70·0° C**	
47·5 %	30·0 %	22·5 %	**II. = 61·0° C**	

14.

$C_{11}H_{12}ON_2$ Antipyrin	$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin	$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$ Harnstoff	$T_{eut.}$	Charakteristik
—	45·0 %	55·0 %	87·0° C	Die drei Komponenten sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar; in zwei Zweistoffsystemen tritt je eine kongruent schmelzende Verbindung auf; das ternäre System enthält drei eutektische Punkte. Keine Mischkristallbildung.
—	85·0 %	15·0 %	85·0° C	
72·5 %	—	27·5 %	87·0° C	
80·0 %	20·0 %	—	77·0° C	
35·0 %	65·0 %	—	56·0° C	
75·0 %	18·0 %	7·0 %	**I. = 70·0° C**	
37·5 %	44·0 %	18·5 %	**II. = 67·0° C**	
34·0 %	61·0 %	5·0 %	**III. = 50·0° C**	

15.

$C_{11}H_{12}ON_2$ Antipyrin	$C_6H_4\langle^{OH}_{COOH}$ Salicylsäure	$C_6H_5\cdot COOH$ Benzoesäure	$T_{eut.}$	Charakteristik
—	42·0 %	58·0 %	110·0° C	Desgl.
45·5 %	54·5 %	—	75·0° C	
72·5 %	27·5 %	—	72·0° C	
68·3 %	—	31·7 %	63·0° C	
51·0 %	—	49·0 %	61·5° C	
42·5 %	36·0 %	21·5 %	**I. = 68·0° C**	
45·5 %	16·0 %	38·5 %	**II. = 63·0° C**	
67·5 %	7·0 %	25·5 %	**III. = 59·0° C**	

16.

$C_{11}H_{12}ON_2$ Antipyrin	$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$ Harnstoff	$C_6H_4\langle^{OH}_{COOH}$ Salicylsäure	$T_{eut.}$	Charakteristik
—	25·0 %	75·0 %	89·0° C	Desgl.
—	52·0 %	48·0 %	87·0° C	
72·5 %	27·5 %	—	87·0° C	
45·5 %	—	54·5 %	75·0° C	
72·5 %	—	27·5 %	72·0° C	
66·0 %	14·0 %	20·0 %	**I. = 58·0° C**	
38·0 %	12·0 %	50·0 %	**II. = 47·0° C**	
40·0 %	21·0 %	39·0 %	**III. = 42·0° C**	

Charakteristik

17.

$C_{11}H_{12}ON_2$ — Resorcin (OH, OH) — Brenzcatechin (OH, OH)

Antipyrin	Resorcin	Brenzcatechin	$T_{eut.}$
80·0 %	20·0 %	—	77·0° C
35·0 %	65·0 %	—	56·0° C
—	52·0 %	48·0 %	70·0° C
78·0 %	—	22·0 %	65·2° C
68·0 %	—	32·0 %	59·0° C
58·0 %	—	42·0 %	58·0° C
34·0 %	—	66·0 %	64·0° C
53·5 %	15·0 %	31·5 %	**I. = 53·0° C**
19·0 %	46·0 %	35·0 %	**II. = 47·0° C**
72·5 %	10·0 %	17·5 %	**III. = 42·0° C**
36·0 %	27·0 %	37·0 %	**IV. = 37·0° C**
63·0 %	13·0 %	25·0 %	**V. = 37·0° C**

Die drei Komponenten sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar. In den Zweistoffsystemen treten Verbindungen auf, die kongruent schmelzen. Das ternäre System enthält fünf eutektische Punkte. Keine Mischkristallbildung. Die ternären eutektischen Temperaturen betragen: I. = 53·0° C. II. = 47·0° C. III. = 42·0° C. IV. = 37·0° C. V. = 37·0° C.

18.

$C_{11}H_{12}ON_2$ — Brenzcatechin (OH, OH) — Hydrochinon (OH, OH)

Antipyrin	Brenzcatechin	Hydrochinon	$T_{eut.}$
93·5 %	—	6·5 %	101·0° C
66·0 %	—	34·0 %	118·0° C
41·5 %	—	58·5 %	116·5° C
—	71·0 %	29·0 %	92·0° C
34·0 %	66·0 %	—	64·0° C
58·0 %	42·0 %	—	58·0° C
68·0 %	32·0 %	—	59·0° C
78·0 %	22·0 %	—	65·2° C
77·0 %	22·0 %	1·0 %	**I. = 67·0° C**
67·5 %	30·5 %	2·0 %	**II. = 56·0° C**
55·0 %	40·0 %	5·0 %	**III. = 56·0° C**
52·5 %	33·5 %	14·0 %	**IV. = 76·0° C**
37·5 %	47·5 %	15·0 %	**V. = 88·0° C**
32·5 %	55·0 %	12·5 %	**VI. = 50·0° C**

Die drei Komponenten sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar. In den Zweistoffsystemen treten kongruent schmelzende Verbindungen auf. Keine Mischkristallbildung. Das ternäre System enthält sechs eutektische Punkte, mit den folgenden eutektischen Temperaturen: I. = 67·0° C. II. = 56·0° C. III. = 56·0° C. IV. = 76·0° C. V. = 88·0° C. VI. = 50·0° C.

19.

$C_{11}H_{12}ON_2$ — $CO\langle{NH_2 \atop NH_2}$ — $C_{10}H_{13}O_2N$

Antipyrin	Harnstoff	Phenacetin	$T_{eut.}$
—	13·0 %	87·0 %	121·8° C
72·5 %	27·5 %	—	87·0° C
60·0 %	—	40·0 %	75·0° C
59·0 %	6·0 %	35·0 %	**69·0° C**
—	89·0 %	11·0 %	Mischungs-
15·0 %	46·0 %	39·0 %	lücke.
—	15·0 %	85·0 %	

Das ternäre System weist im flüssigen Zustande eine Mischungslücke auf. Ein ternäres Eutektikum; keine Mischkristallbildung.

				Charakteristik
20.				
$C_5H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$	$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$	$C_{10}H_{13}O_2N$		
Acetanilid —	Harnstoff —	Phenacetin	$T_{\text{eut.}}$	Das ternäre System weist im flüssigen Zustande eine Mischungslücke auf. Ein ternäres Eutektikum; keine Mischkristallbildung.
—	13·0 %	87·0 %	121·8 ° C	
10·0 %	90·0 %	—	102·0 ° C	
74·0 %	—	26·0 %	80·0 ° C	
65·0 %	5·0 %	30·0 %	**67·0 ° C**	
—	89·0 %	11·0 %	Mischungslücke.	
48·0 %	24·5 %	27·5 %		
—	15·0 %	85·0 %		
21.				
$\frac{CH_3}{CH_3}\rangle C \langle \frac{SO_2 \cdot C_2H_5}{SO_2 \cdot C_2H_5}$	$CO:(NH_2)_2$	$C_{10}H_{13}O_2N$		
Sulfonal —	Harnstoff —	Phenacetin	$T_{\text{eut.}}$	Das ternäre System weist im flüssigen Zustande zwei, von zwei seiner binären Systeme ausgehende Mischungslücken auf, die sich berühren. Das System enthält ein ternäres Eutektikum; keine Mischkristalle.
—	13·0 %	87·0 %	121·8 ° C	
5·0 %	95·0 %	—	120·5 ° C	
60·0 %	—	40·0 %	105·7 ° C	
60·5 %	2·5 %	37·0 %	**100·0 ° C**	
—	89·0 %	11·0 %	Zwei sich berührende Mischungslücken.	
—	15·0 %	85·0 %		
36·5 %	54·0 %	9·5 %		
45·5 %	36·0 %	18·5 %		
85·0 %	15·0 %	—		
45·0 %	55·0 %	—		
22.				
$CO\langle^{NH_2}_{O \cdot C_2H_5}$	$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$	$C_{10}H_{13}O_2N$		
Urethan —	Harnstoff —	Phenacetin	$T_{\text{eut.}}$	In einem der Zweistoffsysteme tritt eine Verbindung mit verdecktem Maximum und Umwandlungspunkt auf. Das ternäre System weist ein Eutektikum und ein Peritektikum auf und enthält eine Mischungslücke. Keine Mischkristallbildung.
98·0 %	2·0 %	—	45·0 ° C	
—	13·0 %	87·0 %	121·8 ° C	
90·0 %	—	10·0 %	44·5 ° C	
81·0 %	4·5 %	14·5 %	**44·0 ° C**	
			Umwandlungspunkt	
80·0 %	20·0 %	—	82·0 ° C	
			Peritektikum	
60·0 %	15·0 %	25·0 %	**74·0 ° C**	
—	15·0 %	85·0 %	Mischungslücke	
10·5 %	51·5 %	38·0 %		
—	89·0 %	11·0 %		

IV. Einteilung.

Um einen Überblick über die untersuchten Dreistoffsysteme zu gewinnen, benutzten wir eine Einteilung, die wir hier kurz besprechen wollen.

Wir unterscheiden drei Haupttypen.

I. Haupttypus: Die Komponenten des ternären Systems sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis miteinander mischbar, geben jedoch keine Mischkristalle.

Dieser Haupttypus zerfällt in mehrere Klassen, die sich durch die Anzahl von charakteristischen (eutektischen und peritektischen) Punkten im System voneinander unterscheiden.

1. Klasse: Zur 1. Klasse gehören die Systeme Nr. 1 bis 10 unserer Zusammenstellung. Diese Systeme enthalten ein ternäres Eutektikum.

2. Klasse: Zu dieser Klasse zählen wir die Systeme Nr. 11 bis 13. In einem der Zweistoffsysteme, die am Dreistoffsystem teilnehmen, tritt eine Verbindung auf; das System enthält zwei ternäre, charakteristische Punkte.

3. Klasse: In den Zweistoffsystemen, die an einem System dieser Klasse teilnehmen, treten zwei Verbindungen auf, wodurch die Bildung von drei ternären eutektischen Punkten verursacht wird. Systeme Nr. 14 bis 16.

5. Klasse: Systeme wie Nr. 17 unserer Zusammenstellung, in dessen Zweistoffsystemen vier Verbindungen auftreten, enthalten fünf charakteristische Punkte und gehören zur 5. Klasse.

6. Klasse: Die Systeme dieser Klasse, zu der Nr. 18 der Zusammenstellung gehört, enthalten sechs charakteristische Punkte.

II. Haupttypus: Die Komponenten des Dreistoffsystems bilden Mischkristalle. Bei unseren Arbeiten haben wir bisher kein System mit Mischkristallbildung angetroffen. Hierher gehören die ternären Mischkristalle, mit denen sich P. Pascal[1]) beschäftigt. Er untersuchte ternäre Systeme organischer Verbindungen von ähnlicher Symmetrie und Struktur der Molekel, wie: Anthracen—Phenanthren—Carbazol

Phenanthren	Anthracen	Carbazol
C_6H_4 —— C_6H_4 \ / CH—CH	C_6H_4 ⟨ CH | CH ⟩ C_6H_4	C_6H_4 — C_6H_4 \ / NH

und seine Vermutung, dass solche Substanzen Mischkristalle bilden, wurde durch das Studium einiger dieser Systeme bestätigt.

Die Schnittdiagramme der Systeme mit Mischkristallbildung enthalten keine eutektische Gerade. Fig. 16 stellt das Raummodell eines solchen Systems dar.

---

1) Pascal, P., Bull. Soc. Chim. **29** (1921) 644.

III. Haupttypus: Die Mischbarkeit der Komponenten des Dreistoffsystems im flüssigen Zustande ist begrenzt.

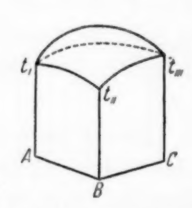


Fig. 16. Raummodell eines Dreistoffsystems mit lückenloser Mischkristallbildung.

1. Klasse: Zu dieser Klasse gehören Systeme mit Mischungslücke und einem ternären Eutektikum, wie bei den Systemen Nr. 19 bis 21 unserer Zusammenstellung.

2. Klasse: In einem der Zweistoffsysteme, die am Dreistoffsystem teilnehmen, tritt eine Verbindung auf, wodurch das System zwei ternäre charakteristische Punkte enthält. Zu dieser Klasse gehört das System Nr. 22 (siehe Arbeitsmethode) mit einem Eutektikum und einem Peritektikum.

Falls neu bearbeitete Systeme in die angegebenen Klassen nicht eingereiht werden können, so muss man die Zahl der Klassen entsprechend erweitern.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Arbeitsmethode zur thermischen Analyse von Dreistoffsystemen angegeben.

2. Bisher wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Poznań folgende Dreistoffsysteme bearbeitet:

1. Antipyrin—Phenacetin—Chinin. 2. Antipyrin—Phenacetin—Sulfonal. 3. Antipyrin—Phenacetin—Acetanilid. 4. Antipyrin—Phenacetin—Urethan. 5. Antipyrin—Phenacetin—Salol. 6. Antipyrin—Phenacetin—Menthol. 7. Phenacetin—Acetanilid—Sulfonal. 8. Phenacetin—Urethan—Menthol. 9. 2,4-Dinitrotoluol—1,3-Dinitrobenzol—2,4,6-Trinitrotoluol. 10. Hydrochinon—Resorcin—Brenzcatechin. 11. Phenacetin—Sulfonal—Resorcin. 12. Phenacetin—Acetanilid—Resorcin. 13. Antipyrin—Salipyrin—Harnstoff. 14. Antipyrin—Resorcin—Harnstoff. 15. Antipyrin—Salicylsäure—Benzoesäure. 16. Antipyrin—Harnstoff—Salicylsäure. 17. Antipyrin—Resorcin—Brenzcatechin. 18. Antipyrin—Brenzcatechin—Hydrochinon. 19. Antipyrin—Harnstoff—Phenacetin. 20. Acetanilid—Harnstoff—Phenacetin. 21. Sulfonal—Harnstoff—Phenacetin. 22. Urethan—Harnstoff—Phenacetin.

3. Auf Grund der Charakteristik der bearbeiteten Systeme wird eine Einteilung der Dreistoffsysteme vorgeschlagen, die eine Übersicht der Systeme ermöglicht.

Poznań, Institut f. Pharmac. Chemie der Universität.

Zur Theorie der Lyosorptionserscheinungen.

Von

Erhard Landt.

(Eingegangen am 24. 9. 34.)

Zu der zwischen Wo. Ostwald einerseits und Cohen und Addink andererseits entstandenen Meinungsverschiedenheit betreffs Erklärung obengenannter Erscheinung wird Stellung genommen.

In einer kürzlich erschienenen Zuschrift hat Wo. Ostwald[1]) die von Cohen und Addink[2]) in einer Anmerkung gegebene Erklärung des Lyosorptionseffekts abgelehnt. Der überzeugende Nachweis, dass die Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit gegen Wasser allgemein mit dem Absetzvolumen nicht in Beziehung gebracht werden kann, wird weiter dadurch erhärtet, dass man die Notwendigkeit des Bestehens eines Zusammenhanges überhaupt nicht einsieht. Ein solcher Zusammenhang könnte allein zwischen dem Absetzvolumen und der Grenzflächenspannung fest–flüssig bestehen, und der Verfasser ist der Meinung, dass Cohen und Addink wie allgemein in ihrer Arbeit, so auch in der Anmerkung die Grenzflächenspannung Flüssigkeit–Wasser nur als orientierende Messgrösse für die Grenzflächenspannung fest–flüssig verstanden wissen wollen. Unter dieser Annahme liefert der Hinweis der beiden Autoren in der Tat einen Beitrag zur Erklärung des Lyosorptionseffekts, wie bereits früher vom Verfasser[3]) gezeigt wurde.

Der Verfasser wies darauf hin, dass für die Frage der verschieden grossen Absetzvolumina eines Pulvers in verschiedenen Flüssigkeiten die Anziehungskräfte der Teilchen aufeinander (Stärke und Reichweite) nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Der gut messbare Unterschied der Absetzvolumina kann nämlich wesentlich dadurch entstehen, dass im Falle starker Kräfte die Teilchen beim Sedimentieren aneinander haften und so ein lockeres Gerüst mit mehr oder weniger grossen Lücken aufbauen, während im Falle von sehr geringer Haftfähigkeit die Teilchen aneinander vorbeigleiten und sich dicht zusammenlagern. Als Mass für die jeweils vorhandenen Kräfte können,

---

[1]) Ostwald, Wo., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 173. [2]) Cohen, E. und Addink, N. W. H., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 202. [3]) Landt, E., Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **1931**, Techn. T., 183. Kolloid-Beih. **37** (1932) 1.

wie man leicht durch einfache Betrachtungen nach Dupré-Harkins[1]) findet, die Grenzflächenspannungen bzw. totale Grenzflächenenergien fest—flüssig dienen, die ihrerseits wiederum aus den von Bartell[2]) und Mitarbeitern gemessenen Haftspannungen bzw. aus Messungen der Benetzungswärmen[3]) ihrer Grössenreihenfolge nach zu entnehmen sind. Für in verschiedenen Flüssigkeiten suspendiertes Quarzpulver hat der Verfasser[4]) das vorhandene Zahlenmaterial zusammengestellt und die erwartete Symbasie Absetzvolumen — freie bzw. totale Grenzflächenenergie gefunden.

Zum Schluss sei noch bezüglich der Untersuchung von Cohen und Addink der Hinweis gestattet, dass die Abhängigkeit der Dichte eines festen Stoffes von der benutzten pyknometrischen Flüssigkeit eine sehr bekannte und vielfach untersuchte Tatsache[5]) ist.

---

[1]) Siehe z. B. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Handbuch der Exp.-Physik von Wien-Harms, Bd. VI. Leipzig 1928. S. 352ff.; siehe Anm. 3, S. 119. [2]) Bartell, F. E. und Osterhof, H. J., Z. physik. Chem. (A) **130** (1927) 715 und weitere Arbeiten. [3]) Landt, E., Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **1929**, Techn. T., 44; siehe Anm. 3, S. 119. [4]) Siehe Anm. 3, S. 119. [5]) Eine umfangreichere Literaturzusammenstellung findet sich z. B. bei Landt, E., Kolloid-Beih. **37** (1932) 1.

Berlin, 22. September 1934.

Bücherschau.

Elektrische Leitfähigkeit. A. Gase. Von W. HANLE. — B. Flüssigkeiten und Lösungen. Von H. ULICH. — C. Nichtmetallische Kristalle. Von W. FLECHSIG. (Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik. Bd. VI/2). Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1933. (XII, 342 S., Reg. u. 164 Abb. im Text.) 32.— RM.

In dem vorliegenden Teilband des EUCKEN-WOLFschen Hand- und Jahrbuchs der chemischen Physik sind laut Ankündigung des Verlags die „Phänomene der elektrischen Leitfähigkeit in allen Aggregatzuständen behandelt. Besonderer Wert ist auf die Herausarbeitung der atomphysikalischen Zusammenhänge und die Charakterisierung der Eigenschaften und Kennwerte der Elektronen und Ionen gelegt worden". Dies ließ sich naturgemäß am besten durchführen auf dem Gebiet der Leitungserscheinungen in Gasen, deren Erforschung ja zur Entwicklung unserer atomphysikalischen Grundvorstellungen überhaupt wesentlich beigetragen hat. Hier gelten zwar im allgemeinen keine einfachen Gesetze für den Gesamtvorgang, aber die Einzelvorgänge der Gasentladung wie auch manche besonders einfache Entladungsformen lassen eine sehr durchsichtige atomphysikalische Deutung zu.

Diesem Sachverhalt wird die Darstellung HANLES in vorbildlicher Weise gerecht. In dem Artikel werden zuerst die Elementarvorgänge besprochen: Bewegung der Ladungsträger, Erzeugung, Vernichtung und Umladung von Ladungsträgern; darauf baut sich die Behandlung der unselbständigen und selbständigen Gasentladungen auf. Die Darstellung wird überall dem neuesten Stand der Erkenntnisse gerecht, dabei ist sie ausserordentlich klar und übersichtlich.

ULICH muss in seinem Beitrag über Flüssigkeiten und Lösungen der Lage der Sache nach etwa den umgekehrten Weg gehen. Wir finden zunächst eine knappe, klare Übersicht über Messmethoden und Resultate, sowie über die einfachen Näherungsgesetze der Ionenleitung in Lösungen. An einem sorgfältig ausgewählten Zahlenmaterial wird Reichweite und Begrenzung der Beziehungen gezeigt. Recht ausführlich wird z. B. auf die Anwendbarkeit des STOKESschen Gesetzes für die Ionenbeweglichkeit eingegangen. Dass die Besprechung der DEBYE-HÜCHELschen Theorie einen grossen Teil des Artikels einnimmt, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Zur Frage der Ionenhydratation, einem der Gebiete der Elektrolyttheorie, zu dem der Verfasser selbst wesentliche Beiträge geliefert hat, werden die verschiedenen Methoden und die Deutung der mit ihnen erhaltenen Resultate kritisch zusammengestellt und diskutiert. Vielleicht ist auf diesem Gebiet eine weitere Klärung durch die neueren Ansätze von BERNAL und FOWLER zur Konstitution des Wassers (J. chem. Physics **1** (1933) 515) zu erwarten, die bei der Abfassung des Artikels noch nicht berücksichtigt werden konnten (merkwürdigerseiwe sind sie in einer späteren Polemik über dieses Gebiet zwischen BABOROVSKY und ULICH (Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 135 u. 141) nicht erwähnt.

FLECHSIG gibt in seinem Bericht über die Leitung in nichtmetallischen Kristallen einen guten Überblick über die experimentellen Methoden zur Erforschung dieses Gebiets; dabei finden auch die Messungen an Halbleitern eine sachgemässe Darstellung, besonders auch die Fortschritte, die in den letzten Jahren in dem

GUDDENschen Institut erzielt worden sind; unsere Kenntnisse über Halbleiter sind ja, obgleich dieses Feld schon sehr lange der Erforschung zugänglich ist, noch durchaus lückenhaft. Die theoretische Seite der Vorgänge — in Halbleitern, wie besonders auch in elektrolytisch leitenden Kristallen — war bis vor wenigen Jahren noch recht dunkel und ist auch heute nicht in allem geklärt. Es war hier zeitweilig nicht leicht, die Spreu von dem Weizen zu sondern; der Verfasser hat es verstanden, durch weitgehende Zurückhaltung in der Behandlung der theoretischen und atomphysikalischen Zusammenhänge es zu vermeiden, für die Leser Unklarheiten in die Darstellung hineinzutragen. Wenn man sich vielleicht auch eine etwas ausführlichere Stellungnahme zu dieser Seite gewünscht hätte, so wird man doch dem Verfasser für seine klare Zusammenfassung des ganzen Gebietes dankbar sein. In einem letzten Kapitel wird kurz auf die Leitungserscheinungen bei hohen Feldstärken sowie auf den elektrischen Durchschlag eingegangen.

Das Buch wird jedem willkommen sein, der eine moderne Übersicht über die Grundtatsachen und Probleme diese Gebietes sucht. *Jost.*

Nikuradse, A., Das flüssige Dielektrikum. Berlin: Julius Springer 1934. 226 S., 82 Abbildungen. Geh. 18.— RM., geb. 19.50 RM.

Die Ankündigung eines Buches über isolierende Flüssigkeiten wird nicht nur bei dem Referenten Misstrauen erregt haben. Jeder Forscher auf dem Gebiet der Isolierstoffe — und NIKURADSE gehört selbst zu ihnen — weiss, wie alle Anschauungen durch das Eingreifen atomphysikalischer Gedankengänge in Fluss geraten sind und noch keineswegs eine buchmässig abschliessende Fixierung vertragen.

Beim Lesen des vorliegenden Werkes werden diese Bedenken zerstreut. NIKURADSE versucht gar nicht, in kritischer Zusammenschau ein geschlossenes Bild verfrüht zu entwerfen. Er übernimmt die dankenswerte Arbeit, annähernd 600 Veröffentlichungen des Gebietes nach Stoff und Resultaten in einen Zusammenhang zu ordnen und so den augenblicklichen Stand der Kenntnisse wiederzugeben. Sein Buch erfüllt damit eine ganz ähnliche Aufgabe für das Gebiet der Flüssigkeiten, wie sie das bekannte Werk seines Lehrers SCHUMANN: „Elektrische Durchbruchsfeldstärke von Gasen" für die Gasentladungsphysik leistete. Die Technik wird sich aus ihm Daten, die Forschung, Anregung und Probleme holen, denn erst die Zusammenstellung von Ergebnissen lässt die Lücken des Wissens besonders fühlen. So wird das Buch sein wichtiges Teil zum Fortschritt beitragen. Es kann jedem Physiker und Techniker dieser Interessenrichtung empfohlen werden.

A. v. Hippel.

Herčik, F., Oberflächenspannung in der Biologie und Medizin. 220 S. mit 56 Abbildungen und 35 Tabellen. Bd. XXXII der Wissenschaftlichen Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, herausgegeben von Dr. RAPHAEL ED. LIESEGANG. Dresden: Theodor Steinkopff 1934. Geh. 14.— RM., geb. 15.— RM.

Das Buch enthält eine zusammenfassende Übersicht über das, was auf dem Gebiete der biologischen Oberflächendynamik bisher geleistet worden ist. Es werden zunächst kurz die allgemeinen theoretischen Grundlagen behandelt und anschliessend die Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung beschrieben. Es folgt ein ausführliches Kapitel über die Beein-

flussung der Oberflächenspannung durch physikalische, chemische und biologische Vorgänge. Ein weiteres Kapitel über die Wirkung der Oberflächenspannung auf einige physikalisch-chemische bzw. kolloidchemische Erscheinungen wie Quellung, Koagulation oder auch Enzymtätigkeit und auf eine grosse Zahl biologischer Vorgänge schliesst sich an.

Das Tatsachenmaterial ist vom Autor einer möglichst kritischen Behandlung unterzogen, wobei es ihm weniger auf die Einzelkritik der einschlägigen Hypothesen ankam, sondern darauf, festzustellen, was als sicher zu gelten hat und was nicht. Das Buch kann als wertvolles Handbuch betrachtet werden für alle, die sich für die Phänomene der Kapillarität in der Biologie interessieren. *H. Erbring.*

Bolam, T. R., Die Donnan-Gleichgewichte und ihre Anwendung auf chemische, physiologische und technische Prozesse. Aus dem englischen übersetzt von Dr. Rudolf Köhler, Leipzig. Sonderausgabe aus den „Kolloid-Beiheften". Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1934. IV, 120 S. mit 12 Figuren. Geh. 6.— RM.

Marinesco, N., Assistant à l'Institut de Biologie physico-chimique, **Équilibre de membrane.** Paris: Hermann & Cie. Editeurs 1934. 69 S. 5 Figuren im Text. Geh. 15.— Frcs.

Die Originalausgabe des Buches von Bolam ist hier schon angezeigt worden: Bd. 168, S. 80. Die Übersetzung ist ihr gegenüber durch Berücksichtigung mehrerer neuester Arbeiten ergänzt. Unschön ist, dass die Paginierung der Kolloid-Beihefte beibehalten wurde: das Büchlein fängt mit S. 140 an!

Während Bolam sich an Chemiker wendet und eine gewisse Vollständigkeit erstrebt, sucht Marinesco die Bedeutung der Donnanschen Theorie an einigen Beispielen darzutun, die vornehmlich den Biologen angehen. Im ersten Kapitel werden die Grundzüge der Theorie geschildert, im zweiten ihre Anwendung auf Proteinlösungen durch Jacques Loeb, im dritten die Auffassung der Salzsäure-Abscheidung im Magen als einer Membranhydrolyse, im vierten „verschiedene Anwendungen" und auch eine Erörterung des Gültigkeitsbereiches der Thermodynamik in der Biologie. Von einem Werke, das so ausgesprochen für Nicht-Physikochemiker bestimmt ist, würde ich eine besonders präzise Behandlung physiko-chemischer Begriffe und Überlegungen erwarten, denn jedes kleine Versehen — vom Fachmann sofort als solches erkannt — kann einen Nicht-Fachmann gefährlich verirren. Leider ist aber das sonst durchaus empfehlenswerte Büchlein von Marinesco nicht ganz frei von solchen Versehen. Es wird z. B. nicht beachtet, dass die auf S. 29 erwähnten Versuche von Loeb nur das Vorhandensein eines Gleichgewichtes beweisen ohne über die Art des Gleichgewichtes etwas auszusagen. Auf S. 33 wird „den Physikern" zugeschrieben, dass nach ihrer Theorie der Kolloide der isoelektrische Punkt aller Eiweisstoffe bei $p_H = 7$ liegen sollte; dies ist natürlich ein Missverständnis. Auf S. 52 und in der Fussnote auf S. 60 wird der Anschein erweckt, als sei das Membranpotential nur solange von Null verschieden wie das Gleichgewicht nicht erreicht ist. Schlimme Druck- oder Schreibfehler finden sich z. B. auf S. 16 — in Zeile 5 von unten muss es statt „de B vers A" heissen „de A vers B" — und auf S. 26: Zeile 7 von oben muss es statt „grandes" „petites" heissen. — Der propagandistische Wert des Buches wird allerdings durch solche Versehen kaum gemindert und wir wollen dem Verfasser dankbar sein, dass er Ergebnisse unserer Wissenschaft seinen Kollegen so schmackhaft darreichte. *Bikerman.*

v. Euler, H., Chemie der Enzyme. Zweiter Teil, 3. Abschnitt: Die Katalasen und die Enzyme der Oxydation und Reduktion. Bearbeitet von H. v. Euler, W. Franke, R. Nilsson und K. Zeile. München: J. F. Bergmann 1934. 663 S. Ungebunden 58.— RM.

5 Jahre nach Herausgabe des 2. Abschnittes des „Speziellen Teiles" der Eulerschen „Chemie der Enzyme" ist nunmehr der 3. Abschnitt erschienen. Der stattliche Band behandelt die enzymatischen Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Im ersten Kapitel bringen H. v. Euler und K. Zeile eine Monographie der Katalasen (75 S.). Das zweite Kapitel „Die Enzyme der Oxydation und Reduktion" ist in drei Abschnitte unterteilt: a) Biologische und chemische Grundlagen; b) Zur Kenntnis einzelne Enzyme; c) Besondere Oxydations- und Reduktionssysteme. Im Mittelpunkt des ersten Abschnittes (W. Franke) stehen die Wielandsche Theorie der Dehydrierung, die Vorstellungen über Sauerstoffaktivierung durch Schwermetall von O. Warburg und die Ansichten über Sauerstoffübertragung durch Cytochrom und Indophenoloxydase von D. Keilin. In ausführlicher und übersichtlicher Weise ist hier die Bedeutung dieser Theorien, ihre Stellung zueinander und ihre Entwicklung bis in die allerletzte Zeit dargelegt. Es folgt im zweiten Kapitel eine ausgezeichnete Besprechung der Oxydasen, der Peroxydase und der Dehydrasen (W. Franke), in der alles Wissenswerte über diese Fermente zu finden ist. Ein kürzerer Abschnitt über die „Oxydo-Reduktionsvorgänge beim glykolytischen Kohlenhydratabbau" (R. Nilsson, 43 S.) ist hier eingeschaltet. Das Schlusskapitel (H. v. Euler, 26 S.) enthält die Enzyme des Purinstoffwechsels, die Glykoseoxydase, die Flavinenzyme (unter Mitarbeit von E. Adler) und die Luciferase.

Obwohl das in dem vorliegenden Werke bearbeitete Gebiet in der Buchliteratur der letzten Jahre mehrfach behandelt wurde, stellt es doch dadurch, dass es in glücklicher Weise den Charakter eines Lehr- und Handbuches vereinigt, eine wertvolle Bereicherung der biochemischen Literatur dar und kann zweifellos als eine ihrer besten Neuerscheinungen bezeichnet werden. Es ist in allen Teilen anregend und interessant geschrieben. Die für den Zusammenhang weniger wichtigen Details sind durch Kleindruck in den Hintergrund gerückt, so dass die Lesbarkeit durch die Fülle des Materiales nirgends Schaden leidet. Den physikalischen Chemiker wird in diesem Teil der Enzymchemie besonders die Kinetik einzelner Enzymreaktionen, die Thermodynamik der Oxydations- und Reduktionsvorgänge und die Kettentheorie der enzymatischen Oxydation interessieren. Die klare Darstellung und die reiche Ausstattung mit Tabellen und Abbildungen machen das Buch auch zum Gebrauch für Vorlesungen sehr geeignet. *Th. Wagner-Jauregg* (Heidelberg).

Mitchell, A. C. G. und Zemansky, M. W., Resonance Radiation and Exited Atoms. Cambridge 1934. 338 S.

Dieses Buch enthält eine ausführliche Darstellung der Resonanzfluoreszenz und der Eigenschaften angeregter Atome. Aus dem Inhalt seien folgende Abschnitte zitiert: Allgemeines über Resonanzfluoreszenz. Physikalische und chemische mit der Resonanzstrahlung zusammenhängende Erscheinungen. Absorptionslinien und mittlere Lebensdauer angeregter Zustände. Beeinflussung angeregter Atome durch Stöße. Polarisation der Resonanzfluoreszenz.

Wer einmal über Resonanzfluoreszenz arbeiten will, findet hier eine eingehende Beschreibung aller dafür geeigneten Lichtquellen. Besondere Beachtung verdient

das Kapitel über die mittlere Lebensdauer angeregter Zustände, in welchem sämtliche Methoden der Messung von Lebensdauer und die bis jetzt erhaltenen Resultate zusammengestellt sind. Ebenso ausführlich ist die Linienverbreiterung besprochen. Die Polarisation der Resonanzstrahlung ist mathematisch bis in alle Einzelheiten und unter Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur behandelt.

Das Buch ist leicht verständlich geschrieben und sowohl für eine Einführung in die Materie als auch zum Nachschlagen spezieller Probleme geeignet. *W. Hanle.*

Patrick, D. R., Asymmetric Synthesis and Asymmetric Induction. St. Andrews University Publication. No. 36. 1933.

Die Monographie behandelt, wie die Überschrift angibt, zwei wichtige Spezialausschnitte aus dem Gebiete der optischen Aktivität. Der erste Teil gilt der asymmetrischen Synthese. Der Unterschied zwischen absoluter und teilweiser asymmetrischer Synthese wird in treffender Weise auseinandergesetzt, so dass das Buch, sowohl für den Lernenden wie für den in dem Gebiete Bewanderten eine anregende und nicht schwierige Lektüre bietet. Der Abschnitt enthält eine vollständige Übersicht über die bisherige Literatur und eine wohl erschöpfende Übersicht über das, was auf diesem Gebiete bisher versucht und erreicht worden ist.

Der zweite Teil behandelt die Frage der asymmetrischen Induktion. Auch hier findet sich das grosse auf diesem Gebiete bis zur Zeit vorliegende Tatsachenmaterial gründlich und in sehr gut verständlicher Weise dargestellt. Einen nach meinem Ermessen zu grossen Raum nimmt die Formulierung und Diskussion verschiedener valenzchemischer Symbole ein, welche das Auftreten optischer Aktivität bei bestimmten Gruppen oder Molekülen unter dem Einflusse benachbarter optisch aktiver Zentren erklären sollen. Es spielt dabei die von T. M. Lowry aufgestellte sicherlich unrichtige Vorstellung eine Rolle, dass die induzierte optische Aktivität an bestimmten Elektronen, welche „Zentren der induzierten Asymmetrie“ werden, lokalisiert sei. Dieser Anschauung entgegen ist in den letzten Jahren ziemlich klar geworden, dass die optische Aktivität bestimmter Absorptionsbanden davon herrührt, dass die den Banden entsprechende optische Schwingung auf die Nachbarsubstituenten im Molekül übergreift, ohne dass an den einzelnen Elektronen wesentliche Änderungen der Bindungsverhältnisse geschaffen werden. Insofern als die anderweitigen Vorstellungen zu den in dem Buche beschriebenen Versuchen tatsächlich Anlass gegeben haben, ist ihre Darstellung berechtigt. Die Lektüre des Abschnittes über asymmetrische Induktion kann für eine Übersicht über die auf dem Gebiete bekannten Tatsachen empfohlen werden. *Werner Kuhn.*

Britton, Herbert T. S., Conductometric Analysis. London: Chapman & Hall LTD. 1934. XI, 178 S. 12/6 net.

In diesem (8). Bande der von Dr. E. Howard Tripp herausgegebenen Sammlung von Monographien über angewandte Chemie findet das Gebiet der konduktometrischen Analyse eine sorgfältige und sachgemässe Bearbeitung durch H. T. S. Britton, der durch zahlreiche eigene Arbeiten zur Ausgestaltung der konduktometrischen Analyse beigetragen hat. Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass das Buch den Intentionen des Herausgebers entspricht, nämlich dass dem mit der Sache nicht näher vertrauten Fachmann die wichtigsten und wertvollsten Ergebnisse der Forschung in anregender und leicht verständlicher Form dargeboten

werden. — In den beiden ersten Kapiteln werden die Grundlagen der Konduktometrie behandelt, im 3. und 4. die allgemein üblichen und die besonderen Hilfsmittel (unter diesen ist das Triodometer von Ehrhardt nicht erwähnt). Die weiteren Kapitel betreffen die Titration starker Säuren und Basen, die von schwachen Säuren und Basen, zwei- und dreibasischen Säuren, zwei- und dreisäurigen Basen, Säuren- und Basengemischen, Verdrängungsreaktionen (die Titration von Alkaloiden) konduktometrische Bestimmungen unter Niederschlagsbildung, Titrationen mit Merkuriperchlorat, Titration abnormer Säuren (wie Phosphorsäure), Fällung von Metallhydroxyden, die Verwendung der konduktometrischen Titration zu Forschungszwecken, industrielle Anwendungen. — Es ist besonders hervorzuheben, dass der Verf. keinen Zweifel aufkommen lässt über die Grenze des Erreichbaren bzw. über die in der Methode liegende Unsicherheit der Endpunktsbestimmung. Darüber geben die zahlreichen graphischen Darstellungen Aufschluss. *W. Böttger.*

Henri, V., Matière et Energie. Paris: Hermann & Cie. 1933. 110.— Frcs.

Das vorliegende Buch gibt eine allgemein verständliche Einführung und eine Übersicht über unsere gegenwärtigen Kenntnisse vom Aufbau der Materie. Die Idee der untrennbaren Einheit von Materie und Energie steht dabei als leitender Gesichtspunkt im Vordergrunde. Kapitel 1 enthält eine Zusammenstellung der Tatsachen, die den diskontinuierlichen Aufbau der Materie beweisen, Kapitel 2 eine kurze Übersicht über die chemischen Elemente, Kapitel 3 die Beschreibung der Röntgenspektren und schliesslich Kapitel 4 eine Darstellung des periodischen Systems der Elemente. Einen breiten Raum nehmen die Kapitel 5 bis 7 ein: Kapitel 5 Radioaktive Elemente, Kapitel 6 Isotope, Kapitel 7 Umwandlung der Elemente. Sie enthalten eine einfache und klare Zusammenfassung über die jetzt im Vordergrund des Interesses stehenden Fragen der Kernphysik. Kapitel 8 handelt von den räumlichen Eigenschaften der Elemente, Kapitel 9 gibt eine Einführung in die kinetische Gastheorie und Kapitel 10 eine knappe Übersicht über den Atombau. Ein reichhaltiges Tabellenmaterial erhöht den Wert des Buches und lässt es auch zum gelegentlichen Nachschlagen als brauchbar erscheinen. Die Darstellung ist im allgemeinen so gehalten, dass die wesentlichen Resultate, ohne eingehende Begründung, angegeben und ihre Bedeutung besprochen werden. Eine weitere Vertiefung wird dem Leser durch ausgiebige Literaturnachweise ermöglicht.

W. Steiner.

Actualités scientifiques et industrielles, No. 81—93, 130—132. (Gesammelte Vorträge der Réunion internationale de chimie-physique 1933 in Paris). Paris: Hermann & Cie., Editeurs, 1933 und 1934. Preis insgesamt 126.— Fr. (Die Hefte sind auch einzeln käuflich.)

Die Vorträge gelegentlich der 25jährigen Gründungsfeier der Société de chimie-physique in Paris (Oktober 1933) sind in der obengenannten Sammlung in 16 Einzelheften erschienen.

Der Vortrag von P. Langevin (Nr. 132) betrifft die Grundfragen moderner Naturwissenschaft: Der Begriff korpuskularer Elementarteilchen und seine Grenzen, die durch die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation und durch eine nicht-individuelle statistische Behandlung gegeben sind.

Die Hauptthemen der übrigen Vorträge lauten: Elektronentheorie der Metalle. — Elektrolytlösungen und Grenzschicht Metall/Lösung. Man findet teilweise Zusammenfassungen, teilweise aber auch neue Ergebnisse sowie zukünftige Arbeitsprogramme mit anschliessender Diskussion der Versammlungsteilnehmer. Aus dem reichen Inhalt seien nachfolgend Titel und Hauptpunkte genannt.

Zur Elektronentheorie der Metalle und Halbleiter berichten L. Brillouin (Nr. 88: Methoden der wellenmechanischen Behandlung. Nr. 89: Elektrizitäts- und Wärmeleitung), F. Bloch (Nr. 86: Magnetismus), L. Nordheim (Nr. 131: Thermoelektrische Effekte, Möglichkeiten zur Trennung der verschiedenen Einzelglieder, insbesondere Einfluss der freien Weglänge, qualitative Deutung des Benedicks-Effektes) sowie A. H. Wilson (Nr. 82: Halbleiter). Experimentelle Beiträge geben C. Benedicks (Nr. 130: Elektrothermischer Homogeneffekt in Metallen), A. F. Joffé (Nr. 87: Elektrische Leitung in festen Isolatoren und Halbleitern) sowie O. Scarpa (Nr. 84: Elektromotorische Kräfte von Ketten aus Legierungen mit kleinem elektrolytischem Leitungsanteil).

Weitere Vorträge betreffen elektrochemische Fragen. Über Voltapotentiale berichten E. Dubois (Nr. 81: Metallische Oberflächen) und E. K. Rideal (Nr. 83: Oberflächen von Lösungen). M. Volmer (Nr. 85) berichtet über elektrolytisches Metallwachstum und die Deutung der Überspannungserscheinungen. J. Heyrovsky (Nr. 90) zeigt an einzelnen Beispielen die Anwendungsmöglichkeiten der von ihm entwickelten polarographischen Methode (Aufnahme von Strom-Spannungskurven an einer tropfenden Quecksilberelektrode). A. Gillet und N. Andrault de Langeron (Nr. 92) benutzen die vorgenannte Methode für Adsorptionsuntersuchungen; anschliessend findet man noch einen Bericht über den Einfluss von Gelatine auf kathodische Kupferabscheidung. P. Dutoit (Nr. 93) berichtet über Zersetzungsspannungen nichtwässeriger Lösungen, R. Audubert (Nr. 91) über Potentialänderungen von Elektroden bei Belichtung (Becquerel-Effekt). *Carl Wagner.*

Riesenfeld, E. H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. Leipzig: S. Hirzel 1934. XXIV, 698 S. 90 Abb. im Text. Ungeb. 14.— RM., geb. 15.— RM.

In dem vorliegenden Lehrbuch hat der Verfasser des beliebten „Anorganisch-chemischen Praktikums" nach meiner Meinung ein besonders durch den systematischen Aufbau wertvolles neues Werk geschaffen. Das periodische System steht im Mittelpunkt des Lehrganges und die „chemische Physik" findet in sachkundiger Auswahl die notwendige Berücksichtigung. Die gesicherten Ergebnisse der neueren Forschung sind in einer für Studierende leicht verständlichen Darstellung behandelt. Den einzelnen Elementgruppen sind zusammenfassende Betrachtungen vorangestellt und ferner sind die verschiedenen Verbindungstypen übersichtlich besprochen. Die Einführung in die notwendigen physikalisch-chemischen Grundtatsachen — durch Kursivdruck besonders kenntlich gemacht — erleichtert dem Anfänger die Benutzung einschlägiger Lehrbücher der physikalischen Chemie zur notwendigen Vertiefung seiner Kenntnisse. Ganz allgemein sind der übersichtliche Druck und die wegweisenden Kapitelüberschriften der Benutzung des Buches förderlich. Die technologischen Betrachtungen beschränken sich auf die Behandlung der wichtigsten chemischen Prozesse ohne weiteres Eingehen auf die maschinellen Apparaturen.

Ein 90 Arbeiten umfassendes Schrifttumverzeichnis, weist dem Studierenden den Weg zum tieferen Eindringen in die Grundlagen der anorganischen Chemie, besonders in den Gebieten, die in der Gegenwart von steigender Wichtigkeit sind. So ist ganz allgemein der Charakter eines Lehrbuches nach strengen didaktischen Gesichtspunkten gewahrt. Hierin liegt auch eine Begrenzung, da die Darstellung der chemischen Tatsachen im Text zurücktritt, und der Studierende hierfür auf die Handbücher verwiesen wird. Sachliche Fehler können hoffentlich bald bei einer neuen Auflage beseitigt werden. Auf S. 264 wird die Darstellung von Phosphorstickstoff aus Phosphorpentoxyd und Ammoniak beschrieben und formuliert. Aber auch STOCK und BERTHOLD HOFFMANN (nicht K. A. HOFMANN) können Phosphorstickstoff nur über das Pentasulfid gewinnen.

Die begrüssenswerte Preissetzung des Lehrbuches wird endlich den Studierenden erlauben, aus einem Buch zu lernen, das zeitgemäss ist. Ein Nachtrag bringt schon den „schweren Wasserstoff“. *Erich Tiede.*

Berliner, A., Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung. 5. Aufl. Berlin: J. Springer 1934. 736 S. 847 Abb. im Text. Geb. 19.80 RM.

Wenn ein Lehrbuch wie das vorliegende innerhalb eines verhältnismässig kurzen Zeitraumes seine 5. Auflage erlebt, so ist diese Tatsache schon allein der sicherste Beweis für seine Brauchbarkeit und es bedarf keiner besonderen Empfehlung mehr. Das Buch verdankt seine Beliebtheit wohl der breiten, anschaulichen Art, mit der der Stoff von den Grundlagen bis zu den zahlreichen Anwendungsbeispielen dargestellt ist, wobei die mathematische Formelsprache nur so weit als irgend nötig benutzt wird und die Methoden der Differential- und Integralrechnung fast nicht zur Anwendung kommen.

Das kritische Problem für jede Neuauflage ist natürlich immer, wie der neu hinzukommende Stoff einzuarbeiten ist, ohne dass Umfang und Preis des Buches ungebührlich anwachsen. In dem vorliegenden Buch ist versucht, durch die reichliche Anwendung von Kleindruck für Anwendungsbeispiele oder etwas mehr abseits liegende Fragen die Schwierigkeit zu umgehen. Besonders umgearbeitet und erweitert sind die Kapitel über die geometrische Struktur des festen Körpers, die Wärme, die Röntgenstrahlen und die Atomtheorie. Ferner sind durch verschiedene kleine Einschaltungen weitere moderne Forschungsergebnisse in den Text eingearbeitet (nur das Kapitel über die Elektronenröhre und ihre Anwendung scheint etwas stiefmütterlich behandelt), so dass das Buch auf der Höhe der Zeit gehalten ist.

M. Czerny.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.